

Elementspurenbestimmung in
Solarsilicium

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Chem. Matthias Michael Balski

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter: 1. Prof. Dr. Ulrich Panne

2. Prof. Dr. Michael W. Linscheid

Datum der Einreichung: 29. 04. 2014

Datum der Promotion: 11. 06. 2014

"The most exciting phrase to hear in science, the one that heralds new discoveries, is not 'Eureka!' but 'That's funny ...'"

- Isaac Asimov

Meinen Eltern.

Abstract

Element impurities can affect the efficiency of solar cells already on the trace level. The knowledge of the impurities in Si is thus crucial for the product and production control of new solar cell materials.

In this work, analysis methods based on different measurement principles have been developed, improved, characterized and compared with special consideration of the requirements of the solar industry. Sector field mass spectrometry (SFMS) with inductively coupled plasma (ICP) subsequent to matrix separation has been used to determine 22 elements (B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Mo, Sb, W, Tl) with limits of determination down to 120 pg g^{-1} on sample basis. The new, optimized procedure allowed the determination of all analytes in one sweep without analyte loss during the evaporation step. A so-far unexplained mechanism for the retention of boron without use of additional complexing agents was elucidated. Glow discharge (GD)MS was used to measure 32 elements down to the sub-ng g^{-1} range. Relative sensitivity factors for the quantification of B, P, As, Ga, Ge and Fe have been calculated. Methods based on electrothermal vaporization (ETV) coupled to ICP-MS and ICP emission spectroscopy (OES) as well as direct current arc OES were used for the characterization of metallurgical grade Si powder with concentrations in the $\mu\text{g g}^{-1}$ range. Total reflection X-ray fluorescence was used as a method for bulk impurity concentration analysis. The spectrum of methods is complemented by surface analysis of silicon wafers by laser ablation (LA)-ICP-MS. New concepts for quantitative analysis of silicon surfaces by the calibration of LA with dried liquid standards were elaborated. It has been demonstrated that this method is suitable for the detection of typical metallic precipitations in silicon like copper silicide.

For validation of the methods, instrumental neutron activation analysis was used as the generally accepted reference method in the semiconductor industry.

Zusammenfassung

Verunreinigungen von Fremdelementen können den Wirkungsgrad von Solarzellen schon im Spurenbereich beeinträchtigen. Die Kenntnis der Verunreinigungen in Si ist damit entscheidend für die Produkt- und Produktionskontrolle neuer Solarzellenmaterialien.

In dieser Arbeit wurden Analysenmethoden mit unterschiedlichen Messverfahren unter besonderer Berücksichtigung der Ansprüche der Solarindustrie entwickelt, verbessert, charakterisiert und verglichen. Mit der Sektorfeld-Massenspektrometrie (SFMS) mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP) nach Matrixabtrennung konnten 22 Elemente (B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Mo, Sb, W, Tl) mit Bestimmungsgrenzen bis zu 120 pg g^{-1} , bezogen auf den Feststoff, quantifiziert werden. Das neue, optimierte Verfahren erlaubte die Bestimmung aller Elemente in einem Analysengang ohne Analytverlust. Dabei wurde ein bisher in der Literatur nicht beschriebener Mechanismus aufgeklärt, welcher die Retention von Bor im Matrixverdampfungsschritt ohne Zusatz von Komplexbildnern erlaubt. Mit der Glimmentladungs-(GD-)MS wurden 32 Elemente bis in den sub-ng g^{-1} -Bereich bestimmt. Es gelang, relative Empfindlichkeitsfaktoren zur Quantifizierung von B, P, As, Ga, Ge und Fe zu errechnen. Methoden basierend auf der elektrothermischen Verdampfung (ETV), gekoppelt an ICP-MS und ICP-Emissionsspektroskopie (OES) sowie Gleichstrombogen-OES wurden zur Charakterisierung von metallurgischem Si-Pulver mit Gehalten im $\mu\text{g g}^{-1}$ -Bereich verwendet. Die Totalreflexion-Röntgenfluoreszenz wurde als Volumensmessverfahren für die Si-Analytik eingesetzt. Komplettiert wird das Methodenspektrum durch Oberflächenanalytik von Wafern mittels Laserablation-(LA)-ICP-MS. Es wurden erstmalig für Silicium Konzepte zur quantitativen Bestimmung der Verunreinigungen auf Si-Wafern über eine Kalibrierung der LA mit eingetrockneten flüssigen Standards erarbeitet und gezeigt, dass sich das Verfahren zum Nachweis typischer metallischer Ausscheidungen wie Kupfersilicid eignet.

Die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse wurde als anerkannte Referenzmethode der Halbleiterindustrie zur Validierung der Methoden eingesetzt.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	7
Zusammenfassung	9
Inhaltsverzeichnis	11
Teil A - Einführung	19
Kapitel 1 : Die Photovoltaik heute	19
Kapitel 2 : Motivation	21
Kapitel 3 : Aufgabenstellung	22
Teil B - Grundlagen	25
Kapitel 1 : Physik der Solarzelle	25
1.1 Funktionsprinzip des Halbleiters	25
1.2 Anwendung in der Silicium-Solarzelle	27
1.3 Rekombination	28
Kapitel 2 : Kristallzucht und Herstellung von Si-Wafern	31
2.1 Feedstock-Si	31
2.2 Aufreinigung und Dotierung	32
2.3 Polykristallines Silicium	33
2.4 Monokristallines Silicium	34
Kapitel 3 : Strategien in der Elementspurenbestimmung	36
3.1 Verfahren der Elementspurenanalytik	36
3.2 Blindwerte	40
3.3 Probenaufschluss- und Eintragungstechniken	41
3.4 Kalibriertechniken	42
3.5 Schlussfolgerungen	44
Kapitel 4 : Analytische Verfahren mittels ICP	45
4.1 ICP-MS mit pneumatischer Zerstäubung	45
4.2 Zerstäuber und Sprühkammer	46

4.3 Fackel, Plasma und Interface.....	49
4.4 Ionenoptik und Analysator	50
4.5 Detektor	51
4.6 Auflösung und Interferenzen.....	52
Kapitel 5 : Weitere Analysatoren am ICP	55
5.1 Quadrupol	55
5.2 Emissionsspektrometrie.....	56
Kapitel 6 : Totalreflexion-Röntgenfluoreszenz.....	58
Kapitel 7 : Direkte Feststofftechniken.....	60
7.1 Glimmentladungs-Massenspektrometrie.....	60
7.2 ETV	63
7.3 Gleichstrombogen-OES	64
7.4 Laserablation.....	66
Kapitel 8 : Neutronenaktivierungsanalyse	68
Kapitel 9 : Anwendung und Stand der Siliciumanalytik.....	69
9.1 PN-ICP-MS.....	70
9.1.1 Bulk-Analyse	70
9.1.2 Oberflächen-Analyse.....	72
9.2 TXRF	74
9.3 NAA	75
9.4 GD-MS	76
9.5 ETV	77
9.6 Laserablation.....	79
9.7 Mannitol und Bor	80
Teil C - Experimentelles.....	83
Kapitel 1 : Geräteaufbau zur Matrixverdampfung	83
1.1 Chemikalien und Geräte	83
1.2 Methodik	84
Kapitel 2 : PN-ICP-MS und Probenvorbereitung	85

2.1 Chemikalien und Geräte der Probenvorbereitung	85
2.2 Standards	85
2.3 Messungen am Element XR.....	86
2.4 Isotope, Interferenzen und Auflösungen.....	88
2.5 Auswahl der internen Standards.....	88
2.6 Blindwertreduzierung durch Reinigung der Messröhrchen	88
2.7 Blindwerte in Abhängigkeit der Abdampfzeit	89
2.8 Erhöhung der Messempfindlichkeit durch Desolvatisierung	89
2.8.1 Auswaschversuche mit Bor.....	90
2.8.2 Vergleich von Signalintensitäten, Oxidraten und Untergrund	90
2.8.3 Signalverstärkung bei Verwendung des Apex.....	91
Kapitel 3 : Anwendung und Validierung.....	92
3.1 Probenpräparation für Silicium-Proben	92
3.2 Wiederfindung besonders flüchtiger Analyte	92
3.2.1 Bor-Wiederfindung ohne Matrix	93
3.2.2 Stabilität in Säuren	93
3.2.3 Hitzebeständigkeit des Bor-Mannitol-Komplexes.....	93
3.2.4 Verhalten in synthetischer Si-Matrix	94
3.2.5 B, As und Ge in realen Si-Proben	94
3.2.6 Verhalten von zugegebenem Bor-Spike und nativem Bor	95
3.2.7 Chemische Bindungsform des Bors.....	95
3.2.8 Wiederfindungsversuch mit Zugabe von Ammonium.....	95
3.3 Wiederfindung.....	95
3.4 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	96
3.5 Laborvergleiche von synthetischen Lösungen	96
3.6 Laborvergleiche von realen Si-Proben.....	97
3.6.1 NAA-Messungen	97
Kapitel 4 : Totalreflexion-Röntgenfluoreszenz.....	99
4.1 Orientierende Messung von typischen ICP-MS-Proben.....	99
4.2 Messung von synthetischen Standardlösungen	99

4.3 Messung von NIST SRM 57b mit unterschiedlicher Auftragung des IS....	100
4.4 Alternative interne Standards Sc und Se.....	100
4.5 Wiederfindungsversuch mit Se als internem Standard	101
Kapitel 5 : Glimmentladungs-Massenspektrometrie	102
5.1 Isotope und Interferenzen.....	104
5.2 Massenkalkulation und Memoryeffekte	104
5.3 Stromstärke und Brennfleckform	106
5.4 Stabilität der Messsignale und Sputterraten.....	107
5.5 Einbrennverhalten und Vorsputterzeit	107
5.6 Ermittlung der sinnvollen Messzeit.....	107
5.7 Bestimmung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren	108
Kapitel 6 : DC-arc-OES.....	109
6.1 Auswahl der Emissionslinien.....	110
6.2 Vergleich der Kalibrationen mit SiC und Si	111
Kapitel 7 : Elektrothermische Verdampfung.....	112
7.1 Chemikalien und Geräte	112
7.2 Analyse der synthetischen Laborvergleichsproben.....	112
Kapitel 8 : Laserablation	113
8.1 Chemikalien und Geräte	113
8.2 Einstellungen und Tuning.....	114
8.3 Messweise, Signalintegration und Berechnung.....	115
8.4 Qualitative Auswirkungen von Laserparametern.....	117
8.5 Auftragung und Trocknung von Tropfen zur Quantifizierung	117
8.6 Ablation der Tropfen und Matrixeffekte im Plasma.....	118
8.7 Reproduzierbare Messung unterschiedlich großer Tropfenrückstände aus Tropfen gleichen Volumens.....	118
8.8 Verbesserung der Reproduzierbarkeit bei der Messung gleicher Tropfen ..	119
8.9 Kalibration mit Standard-Verdünnungsreihen und Anwendung in der Quantifizierung.....	119
8.10 Kalibration mit Feststoff-Standards und Driftkorrektur mit Glas-SRM ..	120

Teil D - Ergebnisse & Diskussion	121
Kapitel 1 : Aufschluss und Matrixabtrennung	121
1.1 Entwicklung des Aufbaus zur Matrixverdampfung.....	121
1.2 Charakterisierung des Aufbaus	127
1.3 Optimierung des Aufschlusses und Matrixverdampfung.....	128
1.4 Blindwerte in Abhängigkeit der Abdampfzeit	131
1.5 Zusammenfassung	132
Kapitel 2 : Lösungsanalytik mit ICP-SFMS.....	133
2.1 Säureblindwerte.....	133
2.2 Auswahl der internen Standards.....	134
2.3 Isotope, Interferenzen und Auflösungen.....	136
2.4 Blindwertverringern durch Reinigung der Messröhrchen.....	137
2.5 Blindwertreduzierung am Messgerät.....	138
2.6 Erhöhung der Messempfindlichkeit durch Desolvatisierung	139
2.6.1 Auswaschversuche mit Bor.....	139
2.6.2 Vergleich von Signalintensitäten, Oxidraten und Untergrund	142
2.6.3 Signalverstärkung bei Verwendung des Apex.....	144
2.7 Zusammenfassung	147
Kapitel 3 : Anwendung und Validierung.....	148
3.1 Wiederfindung besonders flüchtiger Analyte (B, As, Ge).....	148
3.1.1 Bor-Wiederfindung ohne Si-Matrix	148
3.1.2 Stabilität in Säuren	149
3.1.3 Hitzebeständigkeit des Bor-Mannitol-Komplexes.....	150
3.1.4 Künstliche, niedrig konzentrierte Si-Matrix	150
3.1.5 Zugabe zu realen Si-Proben mit Ge und As.....	151
3.1.6 Verhalten von zugegebenem Bor-Spike und nativem Bor	154
3.1.7 Chemische Bindungsform des Bors.....	154
3.1.8 Wiederfindungsversuch mit Zugabe von Ammonium.....	155
3.1.9 Zusammenfassung.....	155
3.2 Wiederfindung der untersuchten Elemente.....	157

3.3 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	158
3.4 Laborvergleiche von synthetischen Lösungen	159
3.5 Laborvergleiche mit realen Si-Proben	159
3.6 Unsicherheitsabschätzung	163
3.7 Zusammenfassung	165
Kapitel 4 : Totalreflexion-Röntgenfluoreszenz.....	167
4.1 Messung von typischen ICP-MS-Proben.....	167
4.2 Messung von synthetischen Standardlösungen	167
4.3 Messung von NIST SRM 57b mit unterschiedlicher Auftragung des IS....	169
4.4 Alternative interne Standards Sc und Se.....	171
4.5 Wiederfindungsversuch mit Se als internem Standard	171
4.6 Zusammenfassung	172
Kapitel 5 : Glimmentladungs-Massenspektrometrie	174
5.1 Isotope und Interferenzen.....	174
5.2 Massenkalkulation und Memoryeffekte	174
5.3 Stromstärke und Brennfleckform	178
5.4 Stabilität der Messsignale und Sputterrate.....	181
5.5 Einbrennverhalten und Vorsputterzeit	183
5.6 Ermittlung der Sinnvollen Messzeit	185
5.7 Relative Empfindlichkeitsfaktoren	187
5.8 Bestimmungsgrenzen.....	193
5.9 Zusammenfassung und Anwendungen	196
Kapitel 6 : DC-arc-OES.....	199
6.1 Auswahl der Emissionslinien.....	199
6.2 Vergleich der Kalibrationen mit SiC und Si	199
6.1 Bestimmungsgrenzen der DC-arc-OES	203
6.2 Zusammenfassung	203
Kapitel 7 : Elektrothermische Verdampfung	205
7.1 Analyse der synthetischen Laborvergleichsproben.....	205

7.2 Zusammenfassung der Ergebnisse der separaten Diplomarbeit zur Entwicklung von ETV-Methoden	205
Kapitel 8 : Laserablation	208
8.1 Qualitative Auswirkungen von Laserparametern.....	208
8.2 Auftragung und Trocknung von Tropfen zur Quantifizierung	211
8.3 Ablation der Tropfen und Matrixeffekte im Plasma.....	213
8.4 Ablation der Tropfen am Photon Machines-LA-System.....	218
8.5 Reproduzierbare Messung unterschiedlich großer Tropfenrückstände aus Tropfen gleichen Volumens.....	220
8.6 Verbesserung der Reproduzierbarkeit bei der Messung identischer Tropfen	221
8.7 Kalibration mit Standard-Verdünnungsreihen und Anwendung in der Quantifizierung.....	222
8.8 Kalibration mit Feststoff-Standards und Driftkorrektur mit Glas-SRM...	225
8.9 Nachweis- & Bestimmungsgrenzen der Laserablation.....	226
8.10 Zusammenfassung.....	228
Kapitel 9 : Methodenvergleich.....	230
9.1 Bestimmungsgrenzen.....	230
9.2 Zeitaufwand	235
9.3 Genauigkeit	235
Kapitel 10 : Schlussfolgerung und Ausblick	238
Teil E - Anhang	243
Kapitel 1 : Optimiertes ICP-MS-Analyseverfahren	243
1.1 Allgemeine Arbeitsweise.....	243
1.2 Handhabung von Säuren, Standards und Lösungen	243
1.3 Auflösen von Si für die Bulkanalyse	245
1.4 Präparation der Messlösungen	247
1.5 Oberflächenanalyse	247
1.6 Messeinstellungen PN-ICP-MS	249
Kapitel 2 : Matrixverdampfung.....	252

Kapitel 3 : Ergebnisse der Laborvergleiche	256
Kapitel 4 : Berechnungen zur Laserablation	259
Kapitel 5 : Danksagung	260
Kapitel 6 : Abkürzungsverzeichnis	262
Kapitel 7 : Abbildungsverzeichnis	264
Kapitel 8 : Tabellenverzeichnis.....	268
Kapitel 9 : Literaturverzeichnis.....	272
Kapitel 10 : Publikationsliste	298
10.1 Veröffentlichungen	298
10.2 Tagungsbeiträge	298
10.2.1 Vorträge.....	298
10.2.2 Poster.....	299
Kapitel 11 : Selbstständigkeitserklärung	301

Teil A - Einführung

Kapitel 1: Die Photovoltaik heute

Der steigende Energiebedarf und die technische Entwicklung seit Beginn der Industrialisierung haben zu tiefgreifenden Veränderungen in der Energiewirtschaft geführt [1]. Zahlreiche neue Energieträger wurden erschlossen oder alte zur Elektrizitätsgewinnung nutzbar gemacht. Zu Beginn der Elektrifizierung geschah das noch ohne große Rücksicht auf Mensch und Umwelt. Das machte sich insbesondere in und um die Metropolregionen bemerkbar, wo die hohe Konzentration an Industriebetrieben, Kraftwerken und die mit der einhergehenden Urbanisierung zusammenhängende private Verfeuerung von Kohle empfindliche Änderungen in den Ökosystemen verursacht haben [2]. Mit steigendem allgemeinen Wohlstand [3] und den zunehmend unhaltbaren Zuständen [4] gewann aber neben der Verfügbarkeit billiger Energie auch der Umweltgedanke an Bedeutung. Die Diskussionen um den *Peak Oil*, "Die Grenzen des Wachstums" [5] und die Ölkrise taten ihr Übriges, um alternative Energiequellen endgültig ins öffentliche Bewusstsein und mit einem stetig steigenden Marktanteil in die Stromnetze der Industrienationen zu bringen.

Mit Ausnahme von Geothermie, Gezeitenkraft und Kerntechnik gehen alle Energieträger auf die Sonneneinstrahlung zurück. Auch die fossilen Brennstoffe sind Überreste durch Photosynthese entstandenen, organischen Materials. Diese anzuzapfen wäre bei konsequenter Nutzung regenerativer Energien unnötig, denn die weltweit eingestrahlte Energiemenge übertrifft den Verbrauch der Menschheit um das 10000-fache [6, 7]. Die direkte Ausnutzung der Sonnenenergie kann über Solarthermie, also die Absorption der Wärmestrahlung, oder Photovoltaik, die direkte Umwandlung in elektrische Energie, erfolgen. Gegenüber der indirekten Ausnutzung wie Wind- und Wasserkraft haben diese Techniken, insbesondere die Photovoltaik, eine Reihe von Vorteilen.

Die Umweltbelastung durch Lärm und Rotorblätter [8] (Windkraft) oder der Flächenverbrauch und Eingriff in bestehende und schützenswerte Ökosysteme (Wasserkraft, Biomasse) ist bei Montage auf bereits bestehender Infrastruktur deutlich geringer oder ganz vernachlässigbar. Die Investitionssummen für Anlagen kleinerer Größe zur

teilweisen Deckung des Eigenbedarfs sind vergleichsweise gering, ebenso die Anforderungen an die Infrastruktur des Installationsortes, so dass sie für Privatleute, beispielsweise auf Hausdächern, attraktiv ist. Die Anlagen können klein und mobil gebaut werden und mit einem angeschlossenen Stromspeicher die Versorgung von abgelegenen Orten sichern. Durch Dünnschicht-Solarzellen und Gebäudeintegration kann die Stromerzeugung sogar architektonisch einbezogen werden und dabei weitere Aufgaben wie Wärmeregulierung durch Teilabschattung übernehmen [9, 10].

Den zahlreichen Vorteilen dieser Technik stehen leider neben der Speicherung und Versorgungssicherheit auch geringere Rentabilität in Teilen der Welt mit dem höchsten Bedarf – zum Beispiel Nord- und Mitteleuropa mit eher geringer Sonneneinstrahlung – und, auf die Leistung bezogen, relativ hohe Anschaffungskosten entgegen. Zusätzlich wird die Marktsituation für die europäischen und amerikanischen Hersteller von Photovoltaik-Zellen und -Anlagen durch hohen Kostendruck der asiatischen Mitbewerber erschwert [11-14]. Die Europäische Union versuchte dem durch Einführung von Strafzöllen auf chinesische Module entgegenzuwirken [15]. Langfristige Planung wird durch die stürmische technische Entwicklung und volatile Märkte behindert. Um im global umkämpften Markt erfolgreich zu sein, müssen die Hersteller auf technologische Führerschaft durch Innovationen und Kooperationen setzen.

Kapitel 2: Motivation

Führende Unternehmen und Institute aus der Region Mitteldeutschland (Thüringen, Sachsen, Sachsen-Anhalt) haben sich im Cluster *Solarvalley Mitteldeutschland* organisiert und erfolgreich am Spitzencluster-Wettbewerb des Bundesministeriums für Bildung und Forschung teilgenommen [16]. Ziel des Gesamt-Spitzenclusters war es, im Förderzeitraum die Entwicklung der Photovoltaik erheblich zu beschleunigen, um die internationale Wettbewerbsfähigkeit der Region zu erhalten. Der Cluster deckt dabei über mehrere Teilprojekte die gesamte Wertschöpfung vom Rohmaterial bis zu den Modulen ab. Die vorliegende Arbeit entstand im Silicium-orientierten Teilprojekt *x μ -Material*, in dem der Schwerpunkt auf der Entwicklung neuer Si-Materialien über optimierte Herstellungstechniken lag.

Mit fast 90 % Anteil beherrschen Solarzellen aus Silicium den Markt. Silicium ist als zweithäufigstes Element der Erdkruste praktisch unbegrenzt verfügbar und ungiftig, die Technik ist ausgereift, erprobt und robust und die Zellen erreichen abhängig vom Produktionsprozess gute Wirkungsgrade [17]. Ziel des Projekts *x μ -Material* ist es, den Materialverbrauch an Silicium durch dünnere Solarzellen zu senken, die Herstellungskosten durch die Verwendung von Material geringerer Ausgangsqualität bei möglichst gleichbleibender Endqualität zu reduzieren und die Auswirkung von Prozessänderungen auf die Silicium-Scheiben (Wafer) zur Zellenproduktion zu studieren.

Die Herstellung neuer Solarzellenmaterialien und Evaluierung von Änderungen im Prozess erfordern eine genaue Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Siliciums innerhalb der gesamten relevanten Wertschöpfungskette vom Rohsilicium bis zur Zelle, da die Qualität der Solarzellen durch Fremdelement-Verunreinigungen stark herabgesetzt werden kann [18]. Die Industriepartner im Projekt haben dabei in der Regel nur eingeschränkte analytische Möglichkeiten zur Verfügung, oft beschränkt auf physikalische Methoden, insbesondere zur Ermittlung elektrischer Kenngrößen. Aufträge für die chemische Analyse werden üblicherweise an externe Dienstleister vergeben, die oftmals nicht auf diese Analytik spezialisiert sind. Als Referenzmethode gilt die genaue und nachweisstarke, aber teure und zeitaufwendige Neutronenaktivierungsanalyse (NAA).

Kapitel 3: Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, ein Spektrum zuverlässiger, auf unterschiedlichen Messprinzipien basierender Verfahren zu erarbeiten, welche zum einen auf unterschiedliche Silicium-Materialien mit variablem Verunreinigungsgehalt anwendbar sind und zum anderen die Erfassung möglichst vieler relevanter Analyte in einem Analysegang ermöglichen. Diese Verfahren sollten hinsichtlich Präzision, Richtigkeit, Empfindlichkeit sowie Kosten-, Zeit- und Materialaufwand charakterisiert werden. Ihre Praxistauglichkeit sollte in einigen ausgewählten Schlüsselexperimenten im Rahmen der Materialforschung innerhalb des Projektes "x_μ Material" demonstriert werden.

Zunächst sollte dazu ein reproduzierbares und genau charakterisiertes Referenzverfahren entwickelt werden. Dafür sollte die mit flüssiger Probenzuführung und mit pneumatischer Zerstäubung arbeitende Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (PN-ICP-MS) als Anregungsquelle herangezogen werden. Bei diesem Verfahren stand die Art der Probenvorbereitung im Vordergrund der Fragestellung. Sie beinhaltete die Abtrennung der Matrix und Reduzierung von Querkontaminationen und Blindwerten, um die Bestimmungsgrenzen des Gesamtverfahrens deutlich zu verbessern. Dies sollte durch die Entwicklung eines entsprechenden apparativen Aufbaus, in der das Silicium als flüchtiges Fluorid verdampft wird, ermöglicht werden. Hierbei sollte insbesondere die Wiederfindung anderer unter den Bedingungen der Matrixverdampfung flüchtiger Elemente, namentlich Bor, Arsen und Germanium, optimiert werden. Aufgrund der Bedeutung des Dotierelements Bor für die elektronischen Eigenschaften der Solarzellen sollte eine detaillierte Studie zur Bor-Wiederfindung unter den Bedingungen der erarbeiteten Probenvorbereitung durchgeführt werden.

Die Messung am ICP-MS sollte durch sorgfältige Auswahl der zu messenden Isotope optimiert werden, insbesondere hinsichtlich der zu erwartenden spektrometrischen Interferenzen und der zu ihrer Abtrennung benötigten spektralen Auflösungen an der Sektorfeld-MS. Geeignete interne Standards zum Ausgleich von Geräte- und Präparationschwankungen sollten ermittelt werden.

Die Entwicklung dieses Verfahrens war die Voraussetzung zur Kalibrierung von anderen Methoden, insbesondere schneller Feststofftechniken, deren Möglichkeiten und Grenzen speziell für die Fragestellungen der Solarindustrie ausgelotet werden sollten.

Für kompakte Si-Proben sollten dazu die Glimmentladungs-Massenspektrometrie (GD-MS) und die Totalreflexion-Röntgenfluoreszenz (TXRF) herangezogen werden. Die quantitative Bestimmung der Elementspurenverunreinigungen mittels TXRF sollte durch speziell angepasste, hocheffiziente Matrixabtrennungsverfahren und die Auswahl eines geeigneten internen Standards realisiert werden. Für die GD-MS mussten Kalibrationsstrategien verglichen und relative Empfindlichkeitsfaktoren (RSF) der Analyte bestimmt werden.

Für das mit erheblich höheren Gehalten an Fremdelementen behaftete Roh- und Recycling-Silicium wurden orientierende Untersuchungen und Methoden- und Kalibrationsoptimierungen an der Gleichstrom-Bogen-OES durchgeführt und die Methode auf ihre Tauglichkeit hinsichtlich der Fragestellungen der Photovoltaik-Industrie geprüft.

Zur Analyse von kleinen Proben, Probenbruchstücken und Si-Pulvern sollte die Probenzuführung mittels elektrothermischer Verdampfung (ETV) ins ICP erarbeitet werden. Die Detektion sollte sowohl mit MS als auch mit optischer Emissionsspektrometrie (OES) erfolgen. Die ETV eignet sich grundsätzlich auch zur Analyse von flüssigen Proben, daher sollte die für die PN-ICP-MS entwickelte Probenvorbereitung auch in der ETV angewandt werden.

Für die Lokal- und Mikroanalyse kleiner Defekte und Korngrenzen sollten grundlegende Untersuchungen zur Eignung der Laserablation (LA) durchgeführt werden. Vor allem Strategien zur quantitativen Analyse sollten mittels Feststoffkalibration und Kalibration über eingetrocknete Standardlösungen erprobt werden.

Schließlich sollten die Analyseverfahren in mehreren Versuchen miteinander verglichen und hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit und Eigenschaften evaluiert werden, so dass geeignete Strategien für konkrete elementanalytische Fragestellungen der Solarindustrie abgeleitet werden können.

Teil B - Grundlagen

Kapitel 1: Physik der Solarzelle

Um zu verstehen, wie Fremdelement-Verunreinigungen die Eigenschaften von Solarzellen beeinflussen, ist es nötig, deren grundlegende Prinzipien und Funktionsweise zu kennen. Aus diesen wird verständlich, welche Hürden und Besonderheiten sich bei der Analyseverfahrenentwicklung ergeben.

1.1 Funktionsprinzip des Halbleiters

Solarzellen sind Photodioden, die dank des inneren photoelektrischen Effekts in der Lage sind, bei Bestrahlung mit Licht elektrischen Strom zu erzeugen. Sie können aus unterschiedlichen Halbleitermaterialien bestehen, die der Zelle unterschiedliche Eigenschaften verleihen oder besondere Bauformen ermöglichen [19]. Kommerziell verfügbar sind neben Zellen aus Silicium auch Verbindungen aus Elementen der III. und V. Hauptgruppe, sogenannte III-V-Verbindungshalbleiter, wie Galliumarsenid GaAs und Galliumindiumphosphid (Ga, In)P, der II-VI-Halbleiter CdTe und verschiedene I-III-VI-Halbleiter aus unterschiedlichen Verbindungen von Kupfer, Indium, Gallium, Schwefel und Selen (CIGS). Auch organische Zellen werden entwickelt [20, 21].

Halbleiter sind Festkörper mit einer starken Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit. Nahe des absoluten Nullpunkts sind sie Isolatoren, mit zunehmender Temperatur oder durch Einbringung von Dotierstoffen kann die Leitfähigkeit um viele Größenordnungen erhöht werden. Dies lässt sich mit dem Bändermodell (Abbildung 1) beschreiben [22].

Bei der Bildung eines Kristalls aus einzelnen Atomen mit entarteten Energieniveaus der Elektronen kommt es zu einer Wechselwirkung und Aufspaltung dieser Niveaus, die durch die Linearkombinationen der Atomorbitale entstehen. Durch die praktisch unendliche Anzahl von Molekülorbitalen in einem Kristallverband wird der Abstand zwischen den Niveaus sehr klein und der von den Molekülorbitalen abgedeckte Energiebe-

reich wird durch ein Kontinuum an möglichen Energiezuständen gefüllt. Das untere Valenzband ist dabei vollständig gefüllt und vom energetisch nächstgelegenen, unbesetzten Band, dem Leitungsband, durch die Bandlücke getrennt. Die Fermi-Energie, also das höchste besetzbare Niveau im Grundzustand bei 0 K, liegt bei reinem Silicium ungefähr in der Mitte der Bandlücke. Dadurch ist es unter diesen Bedingungen ein Isolator. Der geringe Abstand zum Leitungsband von nur 1.12 eV bei Raumtemperatur [23] führt aber dazu, dass Elektronen unter Energiezufuhr einfach angeregt werden können.

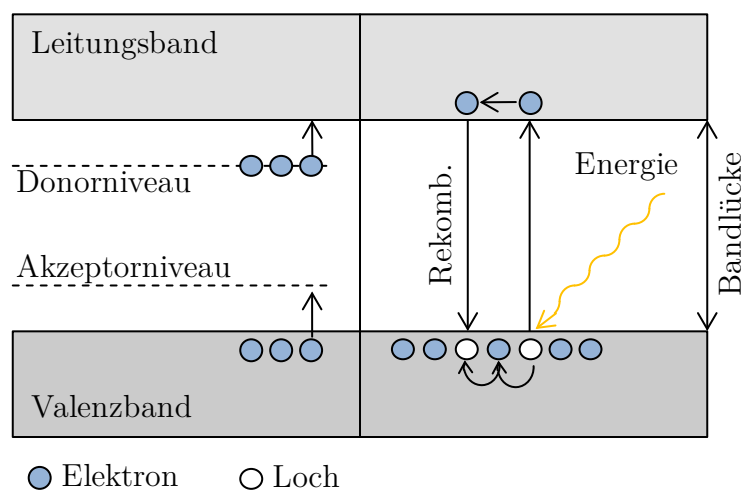


Abbildung 1: Energieniveaus und Bändermodell für Silicium.

Rechts: Reines Silicium. Durch Absorption von Energie wird ein Elektron ins Leitungsband angeregt und hinterlässt ein Loch. Beide Ladungsträger können wieder rekombinieren.

Links: Dotiertes Silicium. Bei p-Dotierung können Elektronen aus dem Valenzband in das Akzeptorniveau angeregt werden. Bei n-Dotierung aus dem Donorniveau ins Leitungsband. In Anlehnung an [24].

Bei der Absorption eines Lichtquants wird ein Elektron-Loch-Paar gebildet. Das Elektron wird in das Leitungsband angehoben und hinterlässt im Valenzband einen virtuellen positiven Ladungsträger, das sogenannte Defektelektron oder "Loch". Beide Ladungsträger sind beweglich und tragen zum Ladungstransport bei, das Elektron durch freie Bewegung im Leitungsband und das Loch durch Überspringen benachbarter Elektronen in die Defektposition. Bei Raumtemperatur liegen allein durch die thermische Anregung schon Elektron-Loch-Paare im dynamischen Gleichgewicht vor.

Die Leitfähigkeit des Siliciums kann deutlich verbessert werden, wenn die zur Anregung benötigte Energie herabgesetzt wird. Das kann geschehen, indem man durch Dotierung zusätzliche Energieniveaus in die Bandlücke des Siliciums einbringt.

Dotierelemente besetzen Gitterpositionen des Siliciums. Bei dreiwertigen Elementen aus der III. Hauptgruppe, in Solarzellen in der Regel Bor, führt dies zu einem Elektronenunterschuss. Elektronen aus dem Valenzband des Siliciums können einfach auf das Akzeptorniveau angeregt werden, und die daraus im Valenzband entstehenden Defektelektroden als Majoritätsladungsträger den Strom leiten. Die negativen Ladungen bleiben an den Bor-Atomen lokalisiert.

Im Gegenzug stellen Elemente der V. Hauptgruppe, hier in der Regel Phosphor, zusätzliche Elektronen auf dem Donatorniveau zur Verfügung. Dieses befindet sich energetisch unter dem Leitungsband, in welches die zusätzlichen Elektronen angeregt werden können.

1.2 Anwendung in der Silicium-Solarzelle

Die grundlegenden Eigenschaften und der Aufbau von Silicium-Solarzellen werden im Folgenden beschrieben. Eine weiterführende, detailliertere Behandlung findet sich in [25].

Dotierte Halbleiter weisen eine gute elektrische Leitfähigkeit auf und können bei angelegter Spannung Ladungen transportieren. Bei fehlender äußerer Spannungsquelle bewegen sich jedoch durch Lichteinfall erzeugte Ladungsträger ungerichtet und rekombinieren wieder vollständig. In der Si-Solarzelle werden deswegen p- und n-Dotierungen kombiniert, um die Ladungsträger auf entgegengesetzte Seiten der Zelle zu transportieren, wo sie von Metallkontakten abgeschöpft und ins Stromnetz eingespeist werden können.

An der Grenzfläche zwischen p- und n-Dotierung, dem p-n-Übergang, kommt es zu einem Ladungstransfer der beiden Zonen. Elektronen wandern aufgrund der Potentialdifferenz in die p-dotierte Schicht und umgekehrt. Es kommt zu einer Verarmung an Majoritätsladungsträgern in den zuvor elektrisch neutralen Zonen und damit zur Ausbildung eines elektrischen Felds. In diesem Feld innerhalb der sogenannten Raumla-

dungszone (RLZ, Abbildung 2) können Elektron-Loch-Paare getrennt werden. Elektronen wandern dabei in die n-dotierte Seite des Kristalls, Löcher in die p-dotierte. Die Breite der RLZ und die Stärke des elektrischen Feldes hängen dabei direkt von dem Gehalt der Dotierelemente ab.

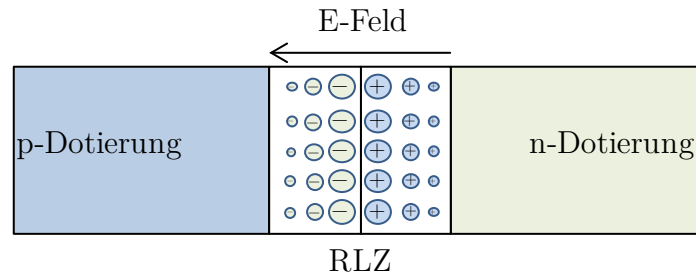


Abbildung 2: Ausbildung der Raumladungszone an der Grenzfläche zwischen n- und p-dotierten Kristallen.

In Anlehnung an [26]

In der Regel wird ein moderat mit Bor p-dotierter Wafer als Ausgangsmaterial für die Solarzellenherstellung verwendet, auf den eine dünne aber hochkonzentrierte Phosphorschicht ("Emitter") aufgetragen wird (Abbildung 3). Es ist daher ersichtlich, dass die Gehalte dieser beiden Elemente für die Zellenherstellung besonders wichtig sind und genau bekannt sein müssen.

1.3 Rekombination

Eine wichtige Kenngröße für die Qualität des Solarwafers ist die Lebensdauer der Ladungsträger, also die mittlere Zeit, in der diese frei beweglich sind, bevor sie wieder rekombinieren und für die Stromerzeugung verloren sind. Es gibt drei verschiedene Mechanismen der Rekombination: strahlende, Auger- und Störstellen-Rekombination.

Die strahlende Rekombination unter Emission eines Photons ist die Umkehrung der Elektron-Loch-Paar-Erzeugung durch Absorption [27, 28]. Dieser Mechanismus erfordert in Silicium als indirektem Halbleiter die Beteiligung eines Phonons und spielt nur eine sehr untergeordnete Rolle.

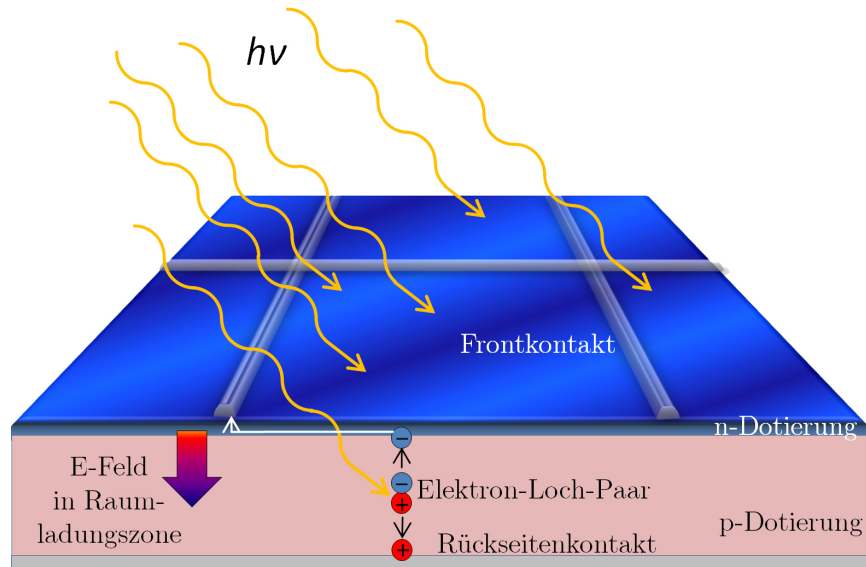


Abbildung 3: Anwendung des p-n-Übergangs in der Solarzelle.

Durch Lichtquanten generierte Elektron-Loch-Paare werden in der RLZ getrennt und an Front- und Rückseitenkontakten abgeschöpft. Der Rückseitenkontakt auf Aluminiumbasis nimmt dabei in der Regel die gesamte Fläche ein, die Frontkontakte auf Silberbasis werden im Siebdruckverfahren aufgetragen.

In enger Anlehnung an [29]

Bei der strahlungslosen Auger-Rekombination wird die überschüssige Energie an einen dritten Ladungsträger abgegeben, welcher wieder unter Abgabe von Energie ins Kristallgitter relaxiert [30, 31]. Da die Wahrscheinlichkeit dieser Rekombination direkt von der Ladungsträgerkonzentration abhängt, ist ersichtlich, dass dieser Mechanismus in hochdotierten Bereichen der Zellen wie dem n-dotierten Emitter eine größere Rolle spielt und ein Kompromiss zwischen Leitfähigkeit, physikalischen Eigenschaften und Lebensdauer gefunden werden muss.

Der wichtigste Mechanismus ist aber die Störstellen- oder Shockley-Read-Hall-Rekombination [32, 33], die im weitaus größten, schwach p-dotierten Teil der Solarzelle dominiert. Dabei springt das Elektron nicht direkt zurück ins Valenzband, sondern über Zwischenniveaus in der Bandlücke. Diese Energieniveaus werden durch Kristalldefekte des Halbleitermaterials selbst verursacht, beispielsweise durch Leerstellen, Versetzungen und Korngrenzen, oder durch Dotieratome und Verunreinigungen. Kristalldefekte treten besonders an der Oberfläche des Silicium-Wafers auf, wo Sägeschäden und Kristallenden zu vielen nicht abgesättigten Bindungsstellen führen. Diese wird daher

bei der Prozessierung durch Oxidation und Nitridierung passiviert. Für den inneren Teil des Kristalls (den "Bulk") gibt es mehrere Möglichkeiten:

- Die Absenkung der Verunreinigungskonzentration durch die Verwendung reinen Ausgangsmaterials (Feedstock) bei der Kristallzucht
- Die Absenkung der Verunreinigungskonzentration durch ausgefeiltere Kristallzüchtungsmethoden
- Die Absenkung der intrinsischen Kristalldefekte durch Anwendung von Verfahren, die mono- statt polykristalline Kristalle produzieren.

Diese Möglichkeiten werden im nächsten Kapitel beschrieben.

Kapitel 2: Kristallzucht und Herstellung von Si-Wafern

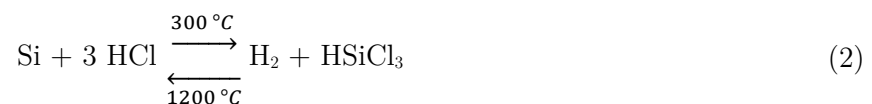
Im Folgenden werden die grundlegenden Prinzipien der Herstellung von Silarsilicium vorgestellt. Eine ausführlichere Übersicht über die verschiedenen Techniken zur Darstellung und Aufreinigung von Silicium findet sich in [34]. In der Regel handelt es sich um Abwandlungen oder verkürzte Prozessschritte aus der Produktion von Silicium für die Halbleiter-/Mikroelektronik-Industrie, die auf wesentlich reineres, monokristallines Silicium angewiesen ist [35].

2.1 Feedstock-Si

Die Herstellung von elementarem Silicium erfolgt zunächst großtechnisch durch Reduktion von Quarz.



Dabei wird metallurgisches Silicium (mg-Si) mit einer Reinheit von rund 98 % gewonnen. Dieses wird in einem weiteren, energieintensiven Schritt über die Destillation als Trichlorsilan und Rückreaktion durch thermische Zersetzung weiter aufgereinigt:



Das so erhaltene Feedstock-Silicium ist bereits sehr rein. Da dieser Schritt sehr aufwendig und teuer ist, wurden seit längerem Anstrengungen unternommen, das metallurgische Silicium durch andere Prozessschritte zum sogenannten upgraded metallurgical grade (umg)-Si aufzureinigen, welches bereits eine für die Solarindustrie hinsichtlich Kosten/Nutzen-Faktor vertretbare Reinheit aufweist [36]. Beispiele für solche Techniken sind Schlacke- und Temperaturbehandlungen [37], Extraktion von Verunreinigungen durch Säuren und "Gettern" mit Phosphor [38-40]. Es ist zu erwarten, dass bei

einem Anzug der Nachfrage und dem Erschließen neuer Märkte die Relevanz dieser Techniken weiter zunehmen wird.

Aus dem Feedstock können mono- oder polykristalline "Ingots" gezüchtet werden. In beiden Fällen wird das Silicium wieder aufgeschmolzen, dabei dotiert, und kontrolliert rekristallisiert. Durch dieses Verfahren kommt es, sofern andere äußere Kontaminationsquellen wie Eindiffusion aus dem Tiegel vernachlässigbar sind, wie in den nächsten Kapiteln beschrieben zu einer weiteren Aufreinigung aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit von Fremdelementen in der Schmelze und im Feststoff.

2.2 Aufreinigung und Dotierung

Die Grundlage der weiteren Reinigung durch die Kristallisationsverfahren ist die im Vergleich zum Feststoff bessere Löslichkeit der Fremdelement-Verunreinigungen in der Silicium-Schmelze. Das Verhältnis der Löslichkeit am Schmelzpunkt wird durch den Verteilungskoeffizienten k°

$$k^\circ = \frac{c_s}{c_l} \quad (3)$$

beschrieben, wobei c_s die Konzentration der Verunreinigungen im Kristall und c_l die Konzentration in der Schmelze sind. Dabei ist k° von der Löslichkeit in Feststoff [41] und in begrenztem Maße auch von der Kristallisationsmethode abhängig [42, 43]. Einige Werte für k° sind in Tabelle 1 angegeben. Aus diesen ist ersichtlich, dass sich einige Verunreinigungen auf diese Art sehr gut entfernen lassen, beispielsweise Eisen und Cobalt, andere wie Bor, Phosphor und Germanium aber nur sehr schwer. Eine Herausforderung für die richtige Einstellung der elektrischen Eigenschaften stellt der Umstand dar, dass ausgerechnet die Elemente der III. und V. Hauptgruppe, also Donator- und Akzeptorelemente, schwer entfernbar sind. Er lässt sich aber auch zum Positiven nutzen: Insbesondere Dank des fast paritätischen Verteilungskoeffizienten von Bor lässt sich durch eine gezielte Einbringung des Elements an dieser Stelle der Produktionskette eine fast vollständig homogene Grunddotierung erzielen. Die in kleinerem Maßstab homogene Verteilung von P, Ge und As kann in der analytischen Chemie als Marker ana-

log einem internen Standard verwendet werden, um Schwankungen oder Probleme des Messgeräts oder Präparationsfehler zu erkennen.

Die Verteilungskoeffizienten berücksichtigen dabei nur die homogene Verteilung. Durch Ausscheidungen und Körner der Verunreinigungen und deren Anreicherung an Kristallfehlern kann ihr Gehalt deutlich höher sein als nach k° zu erwarten wäre [44].

Tabelle 1: Verteilungskoeffizienten k° von Verunreinigungen in Si.
Entnommen aus [45] und darin enthaltenen Referenzen.

Element	k°
Bor	0.8
Phosphor	0.35
Kupfer	4×10^{-4}
Eisen	8×10^{-6}
Zink	1×10^{-5}
Aluminium	0.002
Arsen	0.3
Germanium	0.33
Cobalt	8×10^{-6}

2.3 Polykristallines Silicium

Bei der Herstellung polykristallinen Siliciums wird der Feedstock in einem Tiegel aufgeschmolzen und in dieser oder einer anderen Blockform kontrolliert und gerichtet erstarren gelassen. Eine langsame Erstarrung führt zu größeren Kristalliten. Dabei wird von unten nach oben abgekühlt, so dass sich die Verunreinigungen im oberen Bereich des Kristalls sammeln, der verworfen wird. Da die Tiegel aus technischen Gründen keine so hohe Reinheit wie das Silicium besitzen, kommt es zur Eindiffusion von Verunreinigungen aus dem Tiegel in den Randbereich und den unteren Teil des Siliciumblocks [46]. Diese kontaminierte "Schwarte" wird ebenfalls entfernt. Aus dem so

erhaltenen quadratischen Siliciumblock können kleinere Blöcke herausgesägt werden, die dann weiter zu Wafern verarbeitet werden. Für diese Arbeit wurden Proben aus Blöcken von 50 cm Kantenlänge verwendet, aus denen neun Teilblöcke zur Herstellung von 156 mm-Wafern herausgeschnitten werden konnten. Es wurden zahlreiche Untersuchungen an Polysilicium, auch der Schwarte, durchgeführt (s. z.B. Teil D - 5.9).

2.4 Monokristallines Silicium

In der Solarindustrie finden zwei Kristallisationsverfahren für monokristallines Silicium Anwendung: Das Czochralski- und das Zonenschmelzverfahren.

Das Czochralski-Verfahren (cz-Verfahren), von Jan Czochralski ab 1916 entwickelt [47], ist dabei das deutlich häufiger anzutreffende, da es preiswerter als das Zonenschmelzverfahren ist und dabei eine für Solaranwendungen ausreichende Reinheit ermöglicht. Das Silicium wird in einem Quarztiegel aufgeschmolzen und ein monokristalliner Si-Impfkristall in die Schmelze eingetaucht. Unter gegenläufigen Drehbewegungen von Impfkristall und Tiegel wird der wachsende Einkristall aus der Schmelze gezogen (Abbildung 4). Die Verunreinigungen verbleiben in der Restschmelze und im untersten Bereich des Kristalls, der verworfen wird.

Beim Zonenschmelzverfahren ("float zone") wird ein bereits sehr reiner, polykristalliner Si-Stab durch eine Induktionsheizung in einem kleinen Bereich aufgeschmolzen [48]. Ein Impfkristall wird mit der Schmelze in Berührung gebracht und die Heizung bewegt sich langsam entlang des Stabes. Die Verunreinigungen verbleiben in der schmalen Schmelzzone, mit der sie sich weiterbewegen, und das Silicium erstarrt wieder monokristallin. Durch mehrfaches Wiederholen dieser Prozedur kann die Reinheit weiter gesteigert werden. Die Verunreinigungen sammeln sich am Ende des Kristalls, welches abgesägt und verworfen wird.

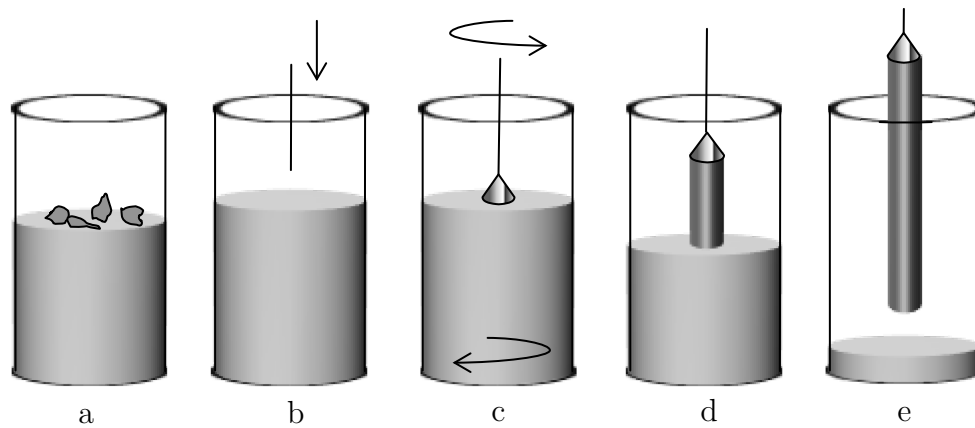


Abbildung 4: Schema des Czochralski-Verfahrens

a: Einschmelzen von Si-Feedstock, Dotierung

b: Einbringen des Impfkristalls

c: Herausziehen des Kristalls unter gegenläufiger Drehbewegung von Impfkristall und Tiegel

d & e: Kristallziehen bei weiterer Drehbewegung

In Anlehnung an [49]

Mit Ausnahme von zwei Float-Zone-Blindwert-Proben für die GD-MS sind alle in dieser Arbeit untersuchten monokristallinen Proben mittels cz-Verfahren hergestellt worden.

Kapitel 3: Strategien in der Elementspurenbestimmung

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Eckpunkte der Elementspurenbestimmung mit Bezug auf diese Arbeit angerissen. Eine wesentlich detailliertere Abhandlung der Techniken, Herausforderungen und Strategien kann den zahlreichen guten Übersichtsartikeln zu diesem Thema entnommen werden [50-54].

3.1 Verfahren der Elementspurenanalytik

Jede technische Neuerung und jeder wissenschaftliche Durchbruch benötigt nicht nur die Entwicklung der Techniken, die zu seiner Erreichung führen, sondern auch der entsprechenden analytischen Methoden, um das Erhaltene zu beobachten, zu analysieren und zu quantifizieren. Umgekehrt erlauben oft erst verbesserte analytische Techniken die Entdeckung neuer Zusammenhänge. Die analytische Chemie war schon immer Schmelztiegel aller anderen Disziplinen, was zu einer kaum überschaubaren Anzahl an analytischen Methoden, Messprinzipien und Kopplungstechniken [50] führte. Jede Methode ist dabei eine Kombination aus mehreren oder allen dieser Schritte: Probenvorbereitung, Probenzuführung, Trennung, Anregung, Detektion.

Triebfedern der Entwicklungen sind einerseits immer höhere Anforderungen der Probenmatrizes, beispielsweise bei der Analyse von inerten Hochleistungskeramiken. Dies führte zu ausgefeilten Probenaufschluss- und Probenzuführungsstrategien wie Mikrowellenaufschlüssen bei hohen Drücken und Temperaturen [55], Probenzersetzung mit elementarem Fluor [56-58] und der elektrothermischen Verdampfung, die auf einen chemischen Aufbruch der Festkörperstruktur der Probe verzichten kann und die direkte Analyse von festen Proben erlaubt [59]. Andererseits wurden immer höhere Anforderungen an das Nachweisvermögen und die Empfindlichkeit der Techniken gestellt, was zu immer empfindlicheren Methoden und Instrumenten führte [60]. Auch wenn in vielen modernen Anwendungen, beispielsweise in der von Silicium für die Mikroelektronik [18], bereits kleinste Mengen an Verunreinigungen große Auswirkungen auf die Produktqualität haben, wurde auch zunehmend Kritik an der überzogenen Fokussierung auf unnötig tiefe Bestimmungsgrenzen zum Nachteil von Robustheit, Zu-

verlässigkeit und Kosten der analytischen Verfahren laut [54]. Die Frage nach dem besten Verfahren ist demnach nur für jede analytische Fragestellung einzeln zu beantworten und beinhaltet die Abwägung zwischen Nachweisvermögen, Arbeitsbereich, Genauigkeit, Kalibrierbarkeit, Robustheit, Selektivität und Multielementfähigkeit, Zeitbedarf und Preis. Letzteres hängt von den Anschaffungskosten der Instrumentierung und vom Arbeitsaufwand (der Probenvorbereitung) ab.

Eine Vielzahl von Methoden kommt für die Elementspurenbestimmung in Silicium prinzipiell in Frage. Zu ihnen zählen ICP-Methoden [61-63], Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) [64], Atomfluoreszenzmethoden [65], Gleichstrom-Bogen-OES [66], Laserablationstechniken [67-73], als ihr Sonderfall die "Laser Induced Breakdown Spectroscopy" (LIBS) [74] und die Glimmentladungs-Massenspektrometrie. Eine Einführung zu den Verfahren ist in den einschlägigen Lehrbüchern zu finden [75, 76], die Reviews von Bings, Bogaerts und Broekaert fassen regelmäßig die Weiterentwicklungen und Trends dieser Techniken zusammen [77-82].

Die in dieser Arbeit verwendeten Messprinzipien wurden bereits in Teil A - Kapitel 3 aufgezählt. Verwendung findet die ICP mit MS und OES als Detektionsmethode und pneumatischer Zerstäubung nach saurem Aufschluss, ETV und Laserablation als Probenzuführung. Weiterhin wurden Methoden für die GD-MS und DC-arc-OES als direkte Feststofftechniken und für die TXRF entwickelt. Die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse wurde für Vergleichszwecke und zur Validierung eingesetzt.

Die PN-ICP-MS ist bei ausreichend verdünnter Matrix durch Vergleich mit externen, rückführbaren Standards leicht kalibrierbar. Eine bessere Kalibrierbarkeit wird mit erhöhtem Aufwand durch Standardaddition erreicht (s. Abschnitt 3.4). Sie ist nahezu universell einsetzbar, nämlich für alle Proben und deren Analyte, die sich in Lösung bringen lassen. So hat sie in so verschiedenen Disziplinen wie Umweltanalytik [83, 84], Gesteinsanalytik [85] und auch im bioanalytischen Bereich [86-90] breite Anwendung gefunden. Sie ist hochempfindlich mit Bestimmungsgrenzen (BG) im Bereich von ng mL^{-1} bis pg mL^{-1} , deckt vom Nachweisvermögen her fast das ganze Periodensystem ab und ist gut erprobt. Das macht die PN-ICP-MS zur idealen Referenzmethode auch dieser Arbeit. Nachteilig ist die zeitaufwendige Probenvorbereitung, welche auch die Gefahr von Querkontaminationen und Analytverlusten birgt (s. Abschnitte 3.2 und 3.3).

Direkte Feststofftechniken haben gegenüber der ICP-MS eine Reihe von Vor- und Nachteilen (vgl. auch Abschnitt 3.3). Bei der ICP im Speziellen treten durch das trockene Plasma weniger polyatomare Interferenzen auf (vgl. Kapitel 4.6) und die Plasmaenergie kann vollständig zur Atomisierung und Ionisierung des Aerosols genutzt werden, da die Desolvatisierung entfällt. Bei den Feststofftechniken ist jedoch in der Regel die Kalibrierbarkeit der Methoden schwieriger, da sie zur Quantifizierung matrixangepasste Kalibrierproben, im Idealfall zertifizierte Referenzmaterialien, erfordern. Für Silicium ist hier bisher nur das Standardreferenzmaterial NIST 57b¹ [91] verfügbar, ein extrem stark verunreinigtes Silicium-Pulver mit Analytgehalten bis in den Promillebereich. Die Entwicklung von direkten Feststoffverfahren stellt so eine besondere Herausforderung dar und ist für die Industrie wegen der schnellen Ansprechzeiten und geringeren langfristigen Kosten (präparatives Chemielabor, Personalkosten bei Probenvorbereitung) von großem Interesse.

Als etablierte Technik auf dem Gebiet der schnellen Metallanalytik [92, 93] für einige ausgewählte Matrices gilt die Glimmentladungs-Massenspektrometrie (GD-MS, BG um ng g^{-1}), die auch für Halbleitermaterialien als vielversprechend erachtet wird [94].

Die GD-MS ist als Feststoffmethode nur für kompakte und größere Proben geeignet. Für die Analyse pulverförmiger und körniger Proben mit den ICP-Techniken eignet sich die Probenzuführung mittels elektrothermischer Verdampfung (ETV) [59, 95].

Eine ebenfalls für pulverförmige Proben geeignete Technik ist die DC-arc-OES [96]. Hier wird die Probe in einem elektrischen Gleichstrombogen verbrannt und das emittierte Licht gemessen. Sie ist nicht so nachweisstark wie die ETV-ICP-MS oder -OES (BG um $\mu\text{g g}^{-1}$ und tiefer), aber deutlich günstiger in Anschaffung und Unterhalt.

Alle diese Techniken haben gemein, dass sie sich nur für die integrierte Analyse größerer Flächen oder Volumina eignen. Die Lokalanalyse zur Charakterisierung von Korngrenzen und Ausscheidungen im Mikrometermaßstab kann mittels Laserablation (LA)-ICPMS erfolgen.

Als weitere leistungsstarke Methode zur schnellen und einfachen Erfassung der Übergangsmetalle in den Aufschlusslösungen und als Messalternative zur ICP-MS wird

¹ Nachfolge-SRM der nicht mehr kommerziell verfügbaren, ähnlich verunreinigten SRM 57 und 57a

die Totalreflexion-Röntgenfluoreszenz (TXRF) eingesetzt. Dieses Verfahren ist weniger nachweisstark als die ICP-MS (BG um $0.01\text{--}0.1\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$, bzw. 10^8 Atome/cm^2), die geringere Nachweisstärke kann jedoch durch eine höhere Anreicherung der Probenlösung kompensiert werden, da die zur Messung benötigten Lösungsvolumina sich im Mikroliter-Bereich bewegen. Gleichzeitig erlaubt die TXRF eine verkürzte Probenvorbereitungs- und Messzeit und ist günstiger in der Anschaffung. Eine Kalibrierung über flüssige Standards und Standardaddition ist möglich.

Einige andere Verfahren wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Die AAS gilt als sehr nachweisstark (BG um $0.01\text{--}1\text{ ng g}^{-1}$) und präzise, kann jedoch in der Regel (und bei höchsten gefordertem Nachweisvermögen) durch die Verwendung von Monoelement-Hohlkathodenlampen nur ein Element gleichzeitig bestimmen. In der Solarindustrie wird aber üblicherweise die Erfassung zahlreicher Analyte verlangt, was die klassische AAS hinsichtlich des Zeitfaktors stark benachteiligt. Erst mit der Einführung der Continuum Source AAS konnten diese Nachteile teilweise überwunden werden [97], ein solches Gerät stand für diese Arbeit aber nicht zur Verfügung. Die mit der AAS analysierbare Probengeometrie ist deckungsgleich mit der der ETV-Techniken, daher wurde der im Hause verfügbaren, multielementfähigen ETV-ICP der Vorzug gegeben.

Während bei der LA das ablatierte Material als Aerosol ins Plasma weitergeleitet wird, um beispielsweise die Analyten in einer ICP-MS direkt zu messen, wird bei der LIBS das beim Laserbeschuss emittierte, charakteristische Licht der Analyte erfasst, ähnlich einer OES. Die Bestimmungsgrenzen sind mit dieser Methode geringer (im Bereich von $\mu\text{g g}^{-1}$) und obwohl die LIBS an einigen Stellen bereits erfolgreich für Silicium eingesetzt wurde, insbesondere bei der Quantifizierung von Bor bis zum Bereich von $0.2\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ [98] (in der Regel um $1\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ [99, 100]) und einige andere Elemente zumindest stellenweise nachgewiesen und gemappt werden konnten [101, 102], wurde die Technik in dieser Arbeit nicht verfolgt: Bei Testmessungen mit Si-Kristall-Proben aus der Industrie zeigte das im Hause zur Verfügung stehende Instrument kein ausreichendes Nachweisvermögen für typische Analyte mit Gehalten im ng g^{-1} -Bereich.

Röntgenfluoreszenztechniken mit Synchrotronstrahlung [103] wurden innerhalb des Solarvalley-Projekts im Rahmen einer anderen Promotionsarbeit von Herrn Günter Buzanich angewandt [104].

3.2 Blindwerte

Die Nachweisfähigkeit einer Methode wird prinzipiell durch zwei Faktoren limitiert: Der Empfindlichkeit des Messgeräts und dem Blindwert. Eine gute Empfindlichkeit wird durch eine hohe Steigung der Kalibriergeraden gekennzeichnet, d. h. eine geringe Konzentrationsänderung in der Messlösung führt zu einer deutlichen, gut unterscheidbaren Änderung des Messsignals. Außerdem sollte das Messgerät auch auf geringe Mengen des Analyten ansprechen [105, 106] und präzise messen können [107]. Der Blindwert einer Messung ist jenes Signal, welches bei völliger Abwesenheit des Analyten in der Probe registriert wird und setzt sich aus Geräteblindwert (Rauschen, aber auch Memoryeffekte), Reagenzien- und Matrixblindwert (in Säuren, Wasser, Standards etc. als Verunreinigungen vorhandene Analytgehalte, oder aufgrund von mangelnder Selektivität als Analyt interpretierte Matrixbestandteile) und Methodenblindwert (bei der Probenpräparation eingeschleppte Kontaminationen aus Luft, Memoryeffekte von Gefäßwänden, etc.) zusammen. Wäre dieser Blindwert immer gleich groß, könnte er als systematischer Fehler problemlos vom Messwert abgezogen werden. Der Blindwert streut jedoch mit seiner ihm eigenen Unsicherheit um einen Mittelwert, und daher können Messsignale nahe am Blindwert oft nicht mit ausreichender Sicherheit dem Analyten in der Probe zugeordnet werden [108, 109]. Das führte zur Standardisierung der Begriffe Nachweis- und Bestimmungsgrenze, die sich in dieser Arbeit laut DIN 32645 [110] aus dem jeweils Drei- oder Neunfachen der Standardabweichung des Blindwertrauschens ergeben.

Der limitierende Faktor – Blindwert oder Geräteempfindlichkeit – hängt in der Elementanalytik im Wesentlichen vom zu bestimmenden Element und der analytischen Fragestellung ab [53]. Beispielsweise werden Übergangsmetalle höherer Ordnungszahl, Lanthanoide und Actinoide kaum durch Blindwerte gestört und eignen sich so auch ausgezeichnet als künstlich hinzugefügte Marker-Elemente [111-113]. Die für die Solarindustrie relevanten Elemente kommen jedoch in der Regel ubiquitär vor und werden leicht über Reagenzien und Laborluft eingetragen [114]. Es muss daher an allen Stellen mit besonderer Sorgfalt hinsichtlich der Sauberkeit der Probenpräparation gearbeitet werden. Dazu gehören hochreine Reagenzien und saubere Arbeitsplätze und Arbeitsmittel.

Es ist notwendig, Chemikalien für die Ultraspurenanalytik in der höchsten erhältlichen Reinheit zu beschaffen oder vor Gebrauch aufzureinigen. Hierfür eignet sich beispielsweise die in dieser Arbeit für HNO_3 und HF verwendete Subboiling-Destillation. Bei dieser wird die Flüssigkeit schonend mit einer Infrarot-Lampe unter ihren Siedepunkt erwärmt, so dass sich bei der Destillation keine Siedebblasen bilden, die beim Platzen zu einer Verschleppung von Verunreinigungen über das Aerosol führen können.

Gefäße wie Bechergläser und Kolben sind aus geeignetem Material zu beschaffen und stets nach einer erprobten, vorgegebenen Prozedur gründlich zu reinigen. Für die Spurenanalytik haben sich PTFE- (Polytetrafluorethylen), PVDF- (Polyvinylidenfluorid) und PFA-(Perfluoralkoxyalkan-)Gefäße bewährt. Diese Polymere sind durch die Fluorierung auch HF -resistent. Im Direktvergleich zeigt PFA die günstigsten Eigenschaften hinsichtlich der Nanoporosität, es ist daher am einfachsten zu reinigen und zeigt die geringsten Oberflächenadsorptionseffekte [115]. Dabei können PFA-Gefäße im Bereich von -200 bis $+260$ °C eingesetzt werden.

3.3 Probenaufschluss- und Eintragungstechniken

Abhängig von der Art der Detektion und den Gerätekopplungen können verschiedene Strategien der Probenvorbereitung bzw. des Analyteintrags in das Analysengerät gewählt werden. Die Möglichkeiten sollen hier nur kurz mit ihren Vor- und Nachteilen angerissen werden, die speziell in dieser Arbeit verwendeten und für Silicium in der Literatur beschriebenen Strategien werden in Kapitel 9 und den Kapiteln zu den jeweiligen Verfahren ausführlich behandelt.

Der „klassische“ Weg ist jener, die Probe in Lösung zu bringen. Das kann für Silicium bereits ohne Weiteres durch die Zugabe von Säuren geschehen. Für widerstandsfähigere Materialien, wie beispielsweise Hochleistungskeramiken, kann die Verwendung eines Druckaufschlusses notwendig sein [116]. Eine Variante davon ist der mikrowellenunterstützte Aufschluss [55]. Ebenfalls möglich ist der Schmelzaufschluss, bei der die Probe mit flüssigen Salzen der Alkalimetalle aufgeschmolzen und in lösliche Verbindungen überführt wird [95, 117]. Diese Techniken sind praktisch universell, da in den so erhaltenen Lösungen die Analyte mit praktisch allen atomspektrometrischen Metho-

den gemessen werden können. In der Reihenfolge Säure-, Druck- und Schmelzaufschluss nehmen jedoch mögliche Kontaminationen durch die begrenzte Reinheit von Chemikalien und Geräten und damit einhergehend die Bestimmungsgrenzen zu. Säuren sind durch Subboiling-Destillation sehr rein erhältlich, die für einen Aufschluss nötigen Mengen sind aber vergleichsweise groß. Weitere Kontaminationsgefahren resultieren aus dem oft aufwendigen Probenhandling, beispielsweise der zur Messung benötigten Verdünnung der Probenlösungen. Umgekehrt können aber auch Analytverluste auftreten, beispielsweise durch Adsorption an den Gefäßwänden oder Analytverluste durch Verdampfung bei hohen Temperaturen [54, 118]. Ein weiteres Problem ist, dass manche Techniken wie die ICP-MS nur eine geringe Probenmatrixbelastung tolerieren, so dass die Proben womöglich stark verdünnt werden müssen.

Die direkte Analyse von Feststoffen hat gegenüber der Lösungsanalytik nach Aufschluss eine Reihe von Vorteilen [119]. Durch den entfallenden oder deutlich verkürzten Aufwand bei der Probenvorbereitung sind direkte Feststofftechniken schneller, dadurch und wegen der entfallenden hohen Säuremengen auch günstiger. Durch die einfachere Handhabung können Präparationsfehler vermieden werden. Andererseits stellt die mechanische Probenpräparation, falls sie nötig ist, eine hohe Kontaminationsgefahr dar. Es ist stets mit einem hohen Eintrag der Werkzeugmetalle beim Schneiden, Mahlen, Sägen und Polieren zu rechnen. Daher sollte die Probenpräparation hier immer auf ein Minimum reduziert bzw. im Idealfall die Proben so analysiert werden, wie sie geliefert und eingesetzt werden. Alternativ ist ausreichend Sorge bei der Beprobung oder Messung zu tragen, beispielsweise durch Abätzen der Probe vor der Messung oder tiefes Vorsputtern in der GD-MS.

3.4 Kalibriertechniken

Die richtige Kalibrierung ist ebenfalls ein kritischer Punkt des Messverfahrens. Es stehen je nach Messprinzip verschiedene Arten der Kalibrierung zur Auswahl [120]:

- Externer Standard, d. h. aufeinanderfolgende Messungen von Probe und synthetischen Lösungen der interessierenden Analyte, oder von Standardproben mit bekanntem Gehalt dieser Analyten, die auf ein Referenzmaterial oder nationalen

Standard rückführbar sein sollten [121]. Im Idealfall sind die externen Standards selbst zertifizierte Referenzmaterialien.

- Interner Standard (IS), d. h. die simultane Messung der Analyte und eines sich ähnlich verhaltenden Referenzanalyten, dessen bekannte Konzentration mit der Analytkonzentration in Bezug gesetzt werden kann. Beispiele sind hier die Isotopenmarkierung in der organischen Chemie [122], die Isotopenverdünnungsanalyse [123, 124] oder das Ionenstromverhältnis-Konzept in der GD-MS (s. Teil B - 7.1).
- Standardaddition, d. h. die (schrittweise) Zugabe bekannter Mengen der Analyte zu der Probe oder Messlösung.

Für Silicium waren zur Zeit der Niederschrift dieser Arbeit keine zertifizierten Referenzmaterialien mit einem für die Solarindustrie relevanten Gehalt an Verunreinigungen verfügbar. Eine massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse ist sehr aufwendig und kann nur für solche Analyte durchgeführt werden, die aus mehreren natürlichen Isotopen bestehen. Das ist für wichtige Analyte wie Na, Al, P, Mn, Co und As nicht der Fall. Als mögliche Kalibriertechniken kommen für die meisten hier angewandten Verfahren noch externe Standards und die Standardaddition in Frage.

Die Standardaddition hat gegenüber den externen Standards den Nachteil, dass der Verbrauch an Probe(nlösung) höher ist. So werden beispielsweise nicht zwei unabhängige Verdünnungen gegen eine Kalibrationsreihe von vier Standards gemessen, sondern aus der Probenlösung müssen Aliquote für Verdünnungen ohne und mit Standardzusatz entnommen und weiter verdünnt werden. Bei begrenzter Probenmenge, beispielsweise bei einem Aufschlussrückstand, führt das zu höheren Bestimmungsgrenzen. Gleichzeitig ist die Standardaddition aber wesentlich genauer, da mögliche, durch die Probenmatrix hervorgerufene Matrixeffekte [114] automatisch berücksichtigt werden.

Die Kalibrierung mittels Standardaddition kann weiter verbessert werden, indem man sie mit dem Konzept des IS kombiniert. Dabei wird den Proben ein Element in bekannter Menge hinzugefügt, um Geräteschwankungen, Probenverluste während der Präparation, einfache präparative Fehler wie unterschiedliche Füllhöhen der Messröhrchen etc. ausgleichen zu können. Die Änderung des Signals des IS zwischen den

Messungen dient als Bezugsgröße zur Korrektur der Wiederfindung. Der interne Standard sollte dabei:

- In der Probe nicht vorkommen.
- Den Analyten in den für die analytische Methode relevanten Eigenschaften möglichst ähnlich sein (in der ICP-MS beispielsweise Masse und Ionisierungsenergie).
- So früh wie möglich zugegeben werden, um alle Prozessschritte zu berücksichtigen.
- Interferenzfrei gemessen werden können.

3.5 Schlussfolgerungen

Die „Erzeugung“ eines genauen, daher richtigen und präzisen Messwerts ist nicht trivial. Jeder Analysenschritt muss sorgfältig durchdacht und kontrolliert werden. Schlussendlich sollte die Fülle der analytischen Möglichkeiten auch zur Kontrolle herangezogen werden, denn nur, wenn voneinander völlig unabhängige Methoden das gleiche Resultat liefern – "eine Methode ist keine Methode" – kann von einer Genauigkeit der Messung ausgegangen werden:

“Another important rule for the confirmation of correct results must be that ‘a single method is no method at all’. Only if the results of different methods agree can one assume accuracy.” [54]

Kapitel 4: Analytische Verfahren mittels ICP

Das induktiv gekoppelte Plasma hat seit den Anfängen seiner Entwicklung [125, 126] die Elementanalytik revolutioniert, insbesondere aufgrund der Möglichkeit, fast alle Elemente des Periodensystems gleichzeitig anzuregen bzw. zu ionisieren und damit der Detektion zugänglich zu machen. Das ICP selbst dient dabei nur als Anregungsquelle. Zahlreiche Kopplungen [50] mit verschiedensten Probenzuführungs- und Detektionstechniken sind kommerziell verfügbar und werden routinemäßig angewandt. Die in dieser Arbeit verwendeten Techniken werden im Einzelnen vorgestellt. Diese beinhalten in der Probenzuführung:

- Pneumatische Zerstäubung (PN, flüssige Proben)
- Elektrothermische Verdampfung (ETV) von Aufschlusslösungen und Feststoffen (s. Abschnitt 7.2)
- Laser-Ablation (LA) (s. Abschnitt 7.4)

Detektiert wurde mit:

- Massenspektrometern: Sektorfeld (SF) und Quadrupol (Q)
- Optischer Emissionsspektrometrie (OES)

4.1 ICP-MS mit pneumatischer Zerstäubung

Eine ausführliche Beschreibung der ICP-MS Technik kann den zahlreichen Lehrbüchern [127-129] oder in kompakter Form von Jakubowski et al. [130] entnommen werden. Die wichtigsten aktuellen Anwendungen sind in [131] zusammengestellt.

Hundert Jahre nach Aufnahme des ersten Massenspektrums [132] hat sich die Massenspektrometrie zu einem mächtigen und beinahe universellen Werkzeug der analytischen Chemie entwickelt. Sie beruht auf der Trennung der Analytionen nach ihrem Verhältnis von Masse und Ladung. Der am häufigsten verwendete Analysator ist das Quadrupol, aufgrund der besseren spektralen Auflösung wurde jedoch der bedeutendste Teil dieser Arbeit mittels eines Sektorfeldgeräts durchgeführt. Die technischen Grund-

lagen der Arbeit werden daher anhand dieser Methode beschrieben und durch eine Kurzvorstellung der übrigen Techniken ergänzt.

Der schematische Aufbau eines PN-ICP-MS-Gerätes ist in Abbildung 5 gezeigt. Die Probe wird über einen Zerstäuber mit Sprühkammer (s. nächster Abschnitt) als Aerosol in die Fackel geleitet. Die Analyte gelangen in das dortige Plasma, werden verdampft, dissoziiert, atomisiert, angeregt und letztendlich ionisiert und über zwei Konen mit

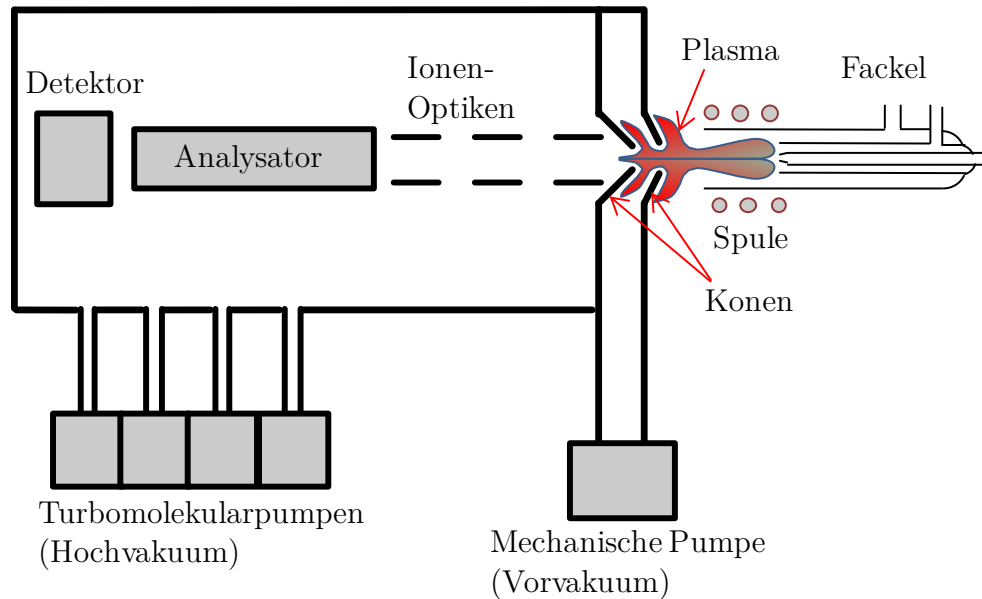


Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines PN-ICP-MS-Gerätes.

kleinem Öffnungsdurchmesser, die den Übergang zwischen Bereichen unterschiedlichen Drucks miteinander verbinden, in den Hochvakuumbereich des Massenspektrometers geleitet. Dort erfolgt die Trennung der Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis und deren Detektion. Die Funktionsweise der Bauteile wird folgend im Detail beleuchtet.

4.2 Zerstäuber und Sprühkammer

Der Zerstäuber hat die Aufgabe, die Probenlösung in ein feines Aerosol zu überführen. Die Erzeugung homogener und möglichst kleiner Tröpfchen ist für die vollständige Verdampfung und damit die Reproduzierbarkeit der Messung essentiell. Es existieren viele verschiedene Bauformen von Zerstäubern [133], die meisten davon arbeiten

pneumatisch. In dieser Arbeit wurde ein mikrokonzentrischer, selbstansaugender, fluss-säurebeständiger PFA-Zerstäuber (Perfluoralkoxyalkan) verwendet (Abbildung 6).

Diese Bauform besteht aus zwei konzentrischen Tuben, die an der Spitze verjüngt sind und zusammentreffen. Die Probenlösung wird durch den inneren Tubus geleitet und durch den mit hohem Druck strömenden Gasstrom aus dem äußeren Tubus mitgerissen. Dieses sogenannte "sample gas", reines Argon, wird mit einem Volumenstrom von rund 1 L min^{-1} betrieben und sorgt durch den an der Spitze entstehenden Unterdruck für eine konstante Ansaugung der Probenlösung.

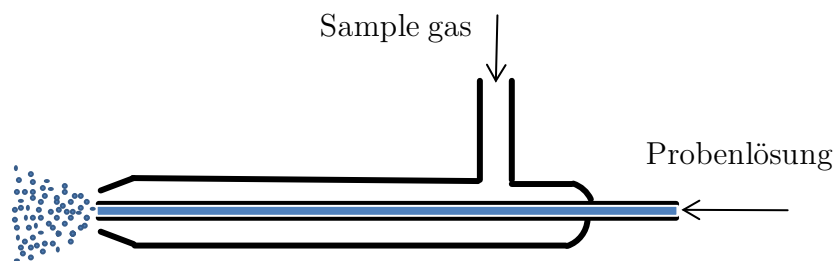


Abbildung 6: Schema eines konzentrischen Zerstäubers.

Das generierte Aerosol wird in der Zerstäuberchamber (Abbildung 7) nach Tröpfchengröße getrennt. Sharp gab in einem Review [134] eine ausführliche Beschreibung der dort stattfindenden Prozesse. Vereinfacht gesagt wird das Aerosol durch einen Tubus zunächst zum Ende der Kammer geführt. Größere Tropfen prallen an die Wand und werden verworfen. Nur Tropfen mit einem Durchmesser $< 10 \mu\text{m}$ werden mit dem Gasstrom in die Fackel geführt. In der Sprühkammer wird Argon als "additional gas" mit ungefähr $0.06\text{-}0.08 \text{ L min}^{-1}$ als Transporthilfe zugegeben. Lediglich 1-2 % der Probenlösung erreichen tatsächlich das Plasma [134].

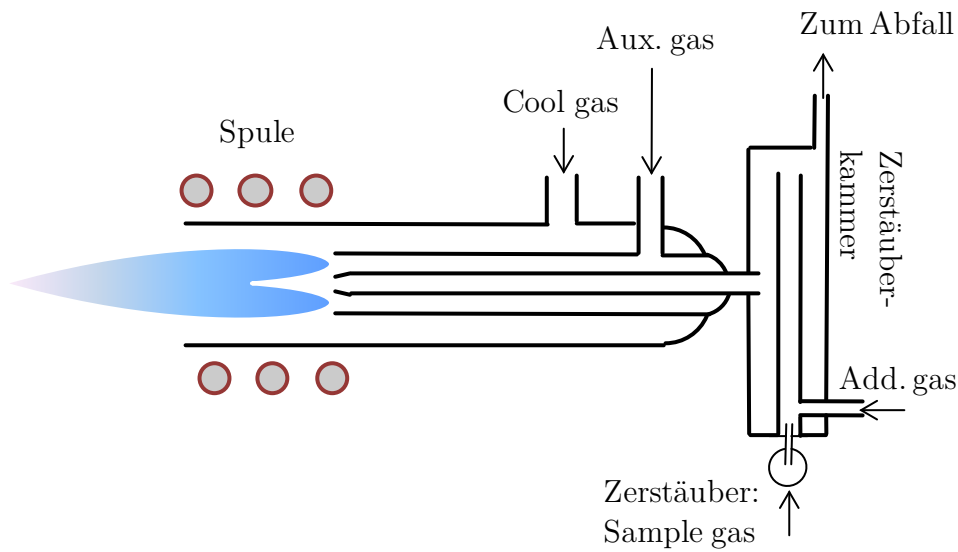


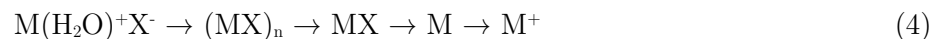
Abbildung 7: Zerstäuber-kammer und Fackel.

Eine andere, effizientere Möglichkeit der Eintragung des Probenaaerosols liegt in der Verwendung eines Desolvatisierungssystems [135]. Geräte mit verschiedenen, teils auch kombinierten Prinzipien der Desolvatisierung sind kommerziell erhältlich. Sie entziehen dem Probenaaerosol das Lösungsmittel, so dass mehr Plasmaenergie zur Atomisierung und Ionisierung der Analyte zur Verfügung steht, die Transporteffizienz verbessert wird und die Intensitäten der polyatomaren Interferenzen, die durch Lösungsmittelbestandteile entstehen, abnehmen [136]. Dies wird beispielsweise durch Sprühkammern mit aufeinander folgenden heißen und kalten Zonen erreicht, in der das Lösungsmittel des Probenaaerosols verdampft und überschüssiges Lösungsmittel wieder kondensiert. Ebenfalls erhältlich sind Bauformen mit semipermeablen Membranen. Auf der Rückseite der Membran wird ein unterdruckerzeugender Gasstrom betrieben, wobei das Wasser durch diese Membran diffundieren und so aus dem Aerosol entfernt werden kann. Unabhängig von der genauen Funktionsweise des Geräts werden die Analyte im Aerosol angereichert, die Verteilung der Lösungströpfchen zu kleineren Durchmessern hin verschoben und allgemein die Ausbeute an Aerosol, welches bis zum ICP gelangt, erhöht. Empfindlichkeitssteigerungen bis zum Faktor 10 werden von den Herstellern beworben und in der Literatur berichtet [135]. Nachteilig sind höhere Memoryeffekte und damit verbundene längere Auswaschzeiten.

4.3 Fackel, Plasma und Interface

Die Fackel (s. Abbildung 7) besteht aus drei konzentrischen Quarzrohren, die jede für sich mit einem separaten Gasstrom betrieben werden. Das zentrale Rohr ist das Injektorrohr, durch das das Probenaerosol aus der Zerstäuberkammer ins Plasma eingeleitet wird. Dieses wird durch ein ebenso langes Rohr umschlossen, durch welches das sogenannte Hilfsgas (auxiliary/"Aux-" gas) strömt. Der typische Fluss hier beträgt 1 L min^{-1} . Direkt an diese Rohre schließt sich das Plasma an, dessen Form und Entfernung vom Injektorrohr durch das Aux-Gas reguliert werden kann. Nach außen hin wird die Fackel durch den dritten Tubus begrenzt, der ca. 15 L min^{-1} Argon-Kühlgas (cool gas) entlang der Wand der Fackel strömen lässt. Dieses Gas bildet das eigentliche Plasma, sorgt durch den starken Strom entlang der Tubuswand aber auch dafür, dass das Plasma nicht mit der Fackel in Berührung kommt.

Verantwortlich für die Plasmabildung ist ein Radiofrequenz (RF)-Generator, der in einer Induktionsspule ein Wechselfeld mit einer Frequenz von üblicherweise 27 oder 40 MHz innerhalb der Fackel erzeugt. Durch eine Initialzündung werden einige Argon-Atome ionisiert, wonach die freien Elektronen durch Beschleunigung und Stöße weitere Ar-Atome ionisieren, bis sich ein stationäres Plasma im lokalen thermischen Gleichgewicht ausbildet. Innerhalb des Plasmas können Temperaturen bis 10000 K auftreten [137], das Aerosol und die Analyten werden dabei desolvatisiert, atomisiert und ionisiert:



Entnommen aus [138].

Die Ionisationseffizienz hängt dabei von den beteiligten Energieniveaus des Plasmagases, d.h. dessen angeregten Zuständen und seiner Ionisierungsenergie (IE) und der IE der Analyte ab. Die IE von Argon liegt mit 15.76 eV über der fast aller anderen Elemente, somit können alle Analyte zu einem gewissen Grad angeregt werden. Da Argon darüber hinaus zu einem geringen Preis in großen Mengen in hoher Reinheit zu erhalten ist, ist es das bevorzugte Plasmagas.

Die Analyte treffen nach der Ionisation auf die Interface-Region, in der der Übergang vom Plasma bei Atmosphärendruck zum Hochvakuum des ICP-MS realisiert wird. Dieser Übergang wird über zwei Konen (engl. "cone") mit kleinem Durchmesser erreicht. Durch den "sample cone" gelangen die Analyten ins Vorvakuum mit einem Druck von wenigen Millibar, direkt gefolgt von dem "skimmer cone", hinter dem sich das 10^{-7} mbar Hochvakuum befindet. Für eine weitergehende Betrachtung der Interface-region sei auf die Literatur verwiesen [139].

4.4 Ionenoptik und Analysator

Nach dem Interface wird der Ionenstrom durch eine Serie von Ionenoptiken extrahiert und fokussiert, um der Expansion der Ionenwolke durch die Druckminderung und die Abstoßung der gleichgeladenen Teilchen entgegenzuwirken [140].

Bei dem hauptsächlich in dieser Arbeit genutzten Instrument handelt es sich um ein doppelt fokussierendes Sektorfeldgerät (SFMS) [141-143] mit inverser Nier-Johnson-Geometrie (Abbildung 8). Hier wird der Ionenstrom durch einen Eintrittsspalt in den Massenanalysator geleitet. Zunächst erfolgt eine Trennung nach dem Quotient von Masse und Ladung m/z und Flugwinkel in einem Elektromagneten, gefolgt von einer Fokussierung von Ionen mit unterschiedlichen kinetischen Energien, hervorgerufen durch die Energieverteilung im Plasma, im elektrostatischen Analysator (ESA). Durch den Austrittsspalt gelangen die Ionen zum Detektor.

Das magnetische Feld des großen Elektromagneten kann aufgrund seiner Hysterese nur relativ langsam verändert werden, so dass sich das SFMS nur beschränkt für die Multielementmessung transienter Signale eignet. Innerhalb eines engen Massenfensters kann die Scangeschwindigkeit aber deutlich erhöht werden, indem das magnetische Feld nicht verändert, sondern nur mittels des ESA gescannt wird.

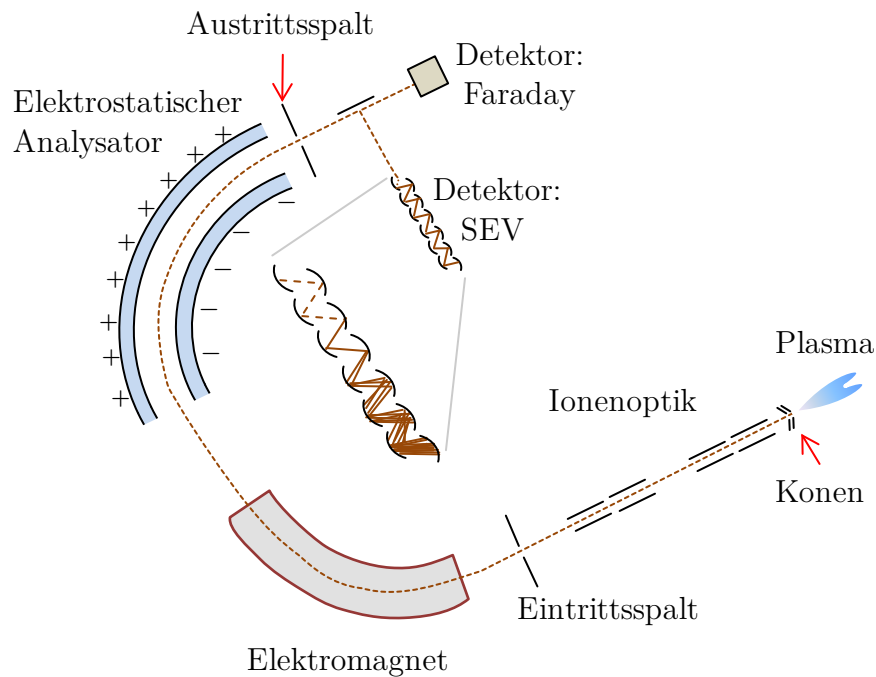


Abbildung 8: Schema eines Massenspektrometers mit inverser Nier-Johnson-Geometrie

4.5 Detektor

Als Detektor findet meist ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) Verwendung. Er besteht aus mehreren in Reihe geschalteten Dynoden mit zunehmend höherer angelegter Spannung. Trifft ein Ion auf die erste (Konversions-)Dynode, werden Elektronen herausgeschlagen, die auf die zweite Dynode beschleunigt werden, wo sie wiederum mehr Elektronen heraus schlagen, die beschleunigt werden, und so weiter. Für niedrige Signalintensitäten wird diese Kaskade bis zur letzten Stufe des Detektors gefahren (sog. "counting"-Modus), um einen Vollausschlag zu erreichen. Bei höheren Intensitäten wird die Verstärkung nach einigen Dynoden abgebrochen ("analog"-Modus) [144]. Für extrem hohe Signale stehen in einigen Geräten auch Faraday-Detektoren zur Verfügung, die den auftreffenden Ionenstrahl direkt durch den Spannungsabfall an einem Widerstand messen. Diese Art der Detektion eignet sich dafür, das Matrixsignal als internen Standard mitzumessen oder für Materialien, deren Analyte im Prozentbereich vorhanden sind (beispielsweise Legierungen). Die Umschaltung zwischen diesen drei Detekti-

onsarten wird oft automatisch vom Gerät vorgenommen. Das Ansprechverhalten der Detektoren untereinander muss regelmäßig genau eingestellt werden, um Kalibrationsfehler zwischen verdünnten und konzentrierteren Lösungen zu vermeiden. Wird dies korrekt durchgeführt, ist ein linearer dynamischer Bereich bis zu 12 Größenordnungen erreichbar.

4.6 Auflösung und Interferenzen

Ein begrenzender Faktor der Massenspektrometrie ist die Massenauflösung. Diese wird als Quotient der Masse zur Massendifferenz, bei der zwei gleich große Signale gerade getrennt sind, angegeben:

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (5)$$

Als getrennt gelten die Peaks, wenn die Signalhöhe des Tals zwischen ihnen höchstens 10 % der Peakhöhe beträgt [145]. Für bestimmte Elemente sind spektrale Interferenzen der limitierende Faktor dieser Technik, noch vor den physikalischen und chemischen Interferenzen bei der Probenvorbereitung [146, 147].

Die meisten und bedeutendsten in Frage kommenden Interferenzen sind polyatomare Kationen aus Bestandteilen des Plasmagases, der Luft und des Lösungsmittels, also Kombinationen aus Argon, Sauerstoff, Wasserstoff (aus dem Wasser) und Stickstoff (aus der Atmosphäre oder beim Ansäuern mit Salpetersäure). Weiterhin in Betracht gezogen werden müssen Interferenzen, die durch polyatomare Verbindungen mit Matrixatomen gebildet werden, sowie Interferenzen durch Analyte und typische Verunreinigungen in der Matrix, insbesondere bei der Standardaddition. Dies können isobare Isotope sein, bspw. ^{64}Ni und ^{64}Zn , doppelt geladene Ionen ($^{88}\text{Sr}^{2+}$ und $^{44}\text{Ca}^{+}$) sowie polyatomare Kombinationen der Analyte.

Der große Vorteil von Sektorfeld-Massenspektrometern ist die im Vergleich zu anderen Massenspektrometern deutlich höhere erreichbare Massenauflösung. Sie wird neben der Fokussierung durch das Linsensystem durch die Weite der Eintritts- und Austrittsspalte bestimmt. Durch einen schmalen Spalt wird ein viel engerer Ausschnitt des Io-

nenstroms zum Detektor durchgelassen, was sich aber auch negativ auf die Signalintensität auswirkt. Das in dieser Arbeit verwendete SFMS bietet Auflösungen von ca. $R = 300$, 4000 und 10000 an.

Durch eine hohe Auflösung können Isotope, deren Signale durch polyatomare Interferenzen ähnlicher Masse überlagert sind, dennoch bestimmt werden. Prominente Beispiele sind ^{56}Fe (Störion: $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$; benötigte Auflösung: 2503) oder ^{31}P (überlagert von ^{30}SiH , benötigte Auflösung 3951).

Die Überwachung von möglichen Interferenzen ist für die richtige Quantifizierung überaus wichtig. Ob Analytsignale durch Interferenzen überlagert sind, ist aufgrund der zahlreichen in Frage kommenden Möglichkeiten nicht immer auf den ersten Blick erkennbar, und auch das Massenspektrum selbst gibt nicht immer Aufschluss, so dass nicht erkannte Interferenzen zu einer Überbestimmung des fraglichen Elements führen können.

Es gibt mehrere Möglichkeiten, dem Problem zu begegnen. Ob ein Analyt überhaupt gestört ist, kann bei vielen Elementen durch Messung mehrerer Isotope des Analyten überprüft werden. Unterscheiden sich die ermittelten Gehalte des Elements in Abhängigkeit vom Isotop deutlich, kann mit großer Sicherheit von einer isobaren Interferenz ausgegangen werden. Monoisotopische Elemente können, genug Empfindlichkeit vorausgesetzt, in mehreren Auflösungen gemessen werden. Ist der ermittelte Gehalt in der Hochauflösung deutlich geringer, ist eine nicht vollständig abgetrennte Überlagerung in der niedrigen oder mittleren Auflösung wahrscheinlich.

Die einfachste Möglichkeit zur Beseitigung der Interferenz ist die Wahl einer höheren Auflösung, die aber mit Empfindlichkeitsverlust einhergeht [143]. Bei Elementen mit mehreren Isotopen können auch weniger gestörte gemessen werden. Die Empfindlichkeit kann auch hier stark verringert sein, wenn das nicht gestörte Isotop eine wesentlich geringere natürliche Häufigkeit besitzt. Beispielsweise wird ^{57}Fe (natürliche Häufigkeit 2.2 %) im Gegensatz zu ^{56}Fe (91.7 %) nicht durch das in hohem Anteil auftretende $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ überlagert. Bei einem hochauflösenden Sektorfeldgerät ist der Empfindlichkeitsverlust bei Wahl der mittleren Auflösung, in der das Fe- vom ArO-Signal bereits vollständig abgetrennt wird, aber geringer als bei der Wahl des selteneren Isotops.

Ebenfalls möglich sind mathematische Korrekturen. Hierbei wird ein anderes Isotop oder, bei mehratomigen Ionen, eine andere Isotopenzusammensetzung der isobaren Störung gemessen. Über die bekannten natürlichen Isotopenverhältnisse wird der Signalanteil der Störung auf dem interessierenden Analyt isotop berechnet und subtrahiert. Zum Beispiel wird das monoisotopische ^{75}As nicht auflösbar von $^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ überlagert, mit der parallelen Messung von $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ und Abzug des theoretisch zu erwartenden und mit den bekannten Isotopenverhältnissen leicht errechenbaren Signals bei der Masse 75 ist eine As-Bestimmung auch in salzsäurehaltigen Lösungen möglich. Diese mathematischen Modelle sind aber nur in gut bekannten, häufig durchgeführten und wiederholbaren Routinemessungen oder übersichtlichen Systemen unproblematisch durchzuführen.

Eine weitere Strategie zur Reduzierung von polyatomaren Interferenzen, die in der Quadrupol-MS verwendet wird (vgl. nächstes Kapitel), ist die Verwendung von Kollisions- oder Reaktionszellen [148-150]. Dies sind gasgefüllte Zellen im Massenspektrometer, in denen die störenden Molekülionen aufgrund ihres größeren Wirkungsquerschnitts häufiger als Analyt ionen mit den Gasatomen oder -molekülen kollidieren und damit so weit abgebremst werden, dass sie eine angelegte Potentialbarriere nicht mehr überwinden können (Kollisionszellen) oder mit reaktiven Kollisionspartnern beispielsweise zu neutralen Atomen reagieren (Reaktionszelle).

Da Kollisions-/Reaktionszellen in dieser Arbeit nicht verwendet wurden, sei für weitere Informationen auf die oben genannte Literatur verwiesen.

Kapitel 5: Weitere Analysatoren am ICP

Wie im Kapitel 4.4 beschrieben, eignet sich die Sektorfeld-Massenspektrometrie wegen der langen Einstellzeit des Magneten nicht für Multielement-Messungen transienter Signale über den gesamten Massenbereich. Für die entsprechenden Feststofftechniken müssen daher andere Analysatoren verwendet werden. In dieser Arbeit wurden dafür ein Quadrupol-Massenspektrometer und ein optisches Spektrometer benutzt. Für weitere interessante Techniken, wie z.B. das Flugzeitmassenspektrometer, sei auf die weiterführende Literatur verwiesen [151].

5.1 Quadrupol

Quadrupole sind die bevorzugten und weiter verbreiteten Massenfilter in der ICP-MS, da sie günstiger, platzsparender und robuster sind als Sektorfeldgeräte. Ein QMS besteht aus vier Stäben mit paarweise komplementärer Gleichspannung, der einer Wechselspannung überlagert ist (Abbildung 9). Diese Spannungen werden beim Scan durch den Messbereich so verändert, dass nur ein kleiner Bereich von Ionen mit bestimmtem m/z -Verhältnis eine stabile Flugbahn im Analysator erreicht [152].

Durch das rein elektronische Messprinzip ohne Magnethysteresse entfällt die langwierige Einstellzeit. Der Massenbereich kann wesentlich schneller durchgescannt werden. Der große Nachteil des Quadrupols ist seine eingeschränkte Massenauflösung von ca. $R = 300$. Dadurch können einige Isotope mit großer natürlicher Häufigkeit, wie z.B. ^{56}Fe , nicht von ihren Interferenzen, hier $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$, getrennt werden. In diesen Fällen muss auf Isotope geringerer natürlicher Häufigkeit, hier als Beispiel ^{57}Fe , zurückgegriffen werden. Das schränkt das Nachweisvermögen vor allem von Elementen im mittleren Massenbereich (4. Periode des Periodensystems) stark ein, bei denen solche Interferenzen sehr häufig sind. Eine Kollisions-/Reaktionszelle kann die Intensität polyatomarer Interferenzen deutlich verringern.

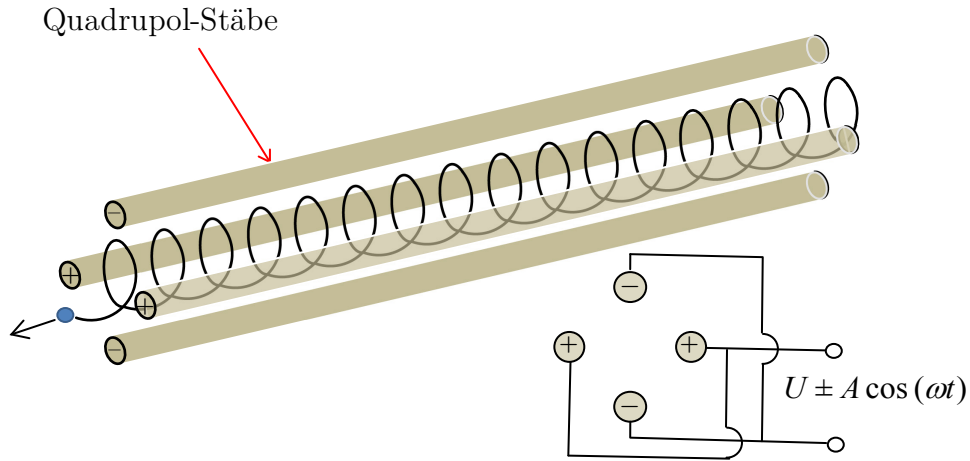


Abbildung 9: Schema eines Quadrupol-Massenfilters

5.2 Emissionsspektrometrie

Die Auswertung der Emissionsspektren von Atomen ist eine der ältesten Techniken der analytischen Chemie und hatte seit ihrer Etablierung einen maßgeblichen Anteil an der Entdeckung mehrerer Elemente [153]. Sie beruht auf der thermischen Anregung von Elektronen der äußeren Schale, die bei der Relaxation Photonen mit elementabhängig charakteristischer Wellenlänge aussenden [66]. Der Anteil der angeregten Zustände ist dabei Temperaturabhängig:

$$\frac{N^*}{N^0} = g * e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (6)$$

Hierbei sind N^* die Zahl der Atome im angeregten Zustand und N^0 die Zahl der Atome im Grundzustand, g ein statistischer Faktor, ΔE die Anregungsenergie, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur in Kelvin. Um einen möglichst hohen Anteil angeregter Atome zu erreichen, sind Temperaturen von mehreren Tausend Kelvin nötig, und so wurde die Flamme als Anregungsquelle weitestgehend von Plasmen, insbesondere dem ICP, verdrängt. Die ICP-OES ist eine Multielementmethode, mit der analog zur MS ein großer Teil des Periodensystems abgedeckt werden kann [62, 63].

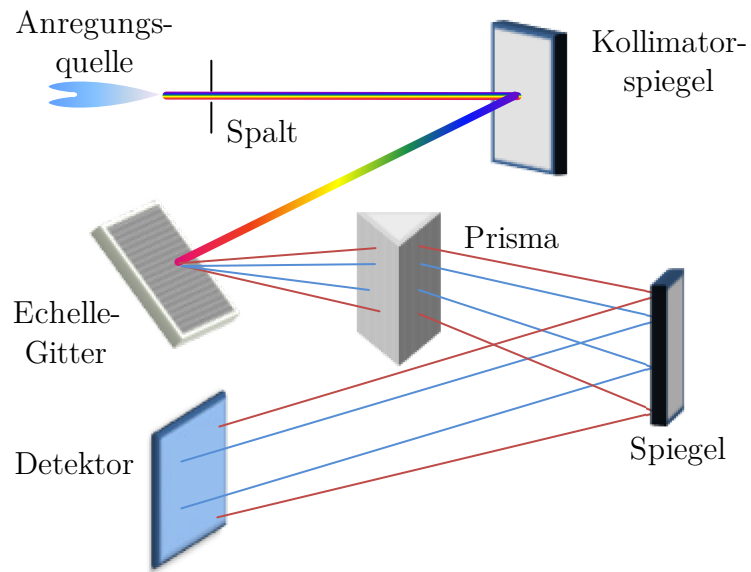


Abbildung 10: Aufbau eines Echelle-Spektrometers

Moderne Spektrometer verwenden eine Kombination aus Echelle-Gitter und Prisma, um das Emissionsspektrum hochauflösend auf einen quadratischen CCD- oder CID-Sensor abzubilden (Abbildung 10). Da im ICP nicht nur Atome, sondern auch Ionen angeregt werden können und jedes Element mehrere Emissionslinien besitzt, sind spektrale Interferenzen in vielen Fällen der limitierende Faktor der Analyse. Rund 12000 Linien sind bekannt [154], zusätzlich erschweren Molekülemissionsbanden in manchen Regionen des Spektrums die Analyse. Es müssen somit mehrere Linien pro Element gemessen und diese bei jeder analytischen Fragestellung neu ausgewählt bzw. überprüft werden [155].

Kapitel 6: Totalreflexion-Röntgenfluoreszenz

Das große Potential der Röntgenstrahlung wurde sehr bald nach ihrer Entdeckung durch Wilhelm Conrad Röntgen erkannt [156]. Neben der Durchleuchtung von Objekten – und für medizinische Zwecke auch des Menschen – wurde auch die Eignung der Röntgenbeugung zur Strukturaufklärung [157-160] und der Zusammenhang zwischen der Energie der sekundären Röntgenstrahlen, also der Röntgenfluoreszenz (XRF, x-ray fluorescence), und der Elektronenkonfiguration des emittierenden Elements erkannt [161-163]. Das erste kommerzielle Röntgenfluoreszenzspektrometer kam 1948 auf den Markt [164, 165].

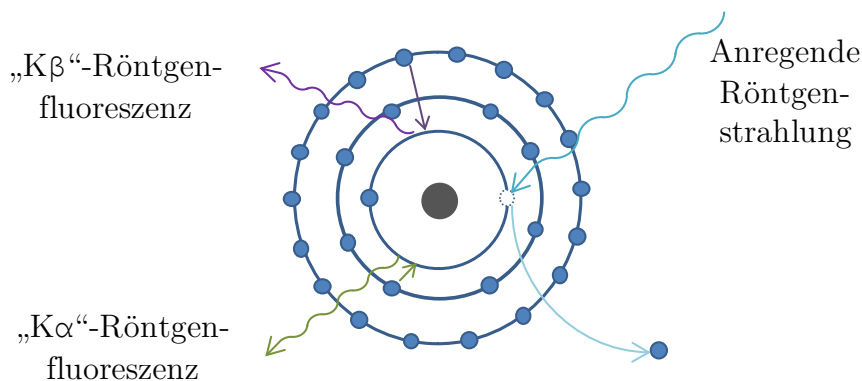


Abbildung 11: Prinzip der Röntgenfluoreszenz.

Je nach beteiligten Elektronenschalen werden der Fluoreszenz unterschiedliche Namen zugewiesen, hier bspw. $K\alpha$ und $K\beta$.

Das Prinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse basiert auf der Bestrahlung einer Probe mit kurzwelliger Röntgenstrahlung, wobei durch deren Absorption kernnahe Elektronen so weit angeregt werden, dass sie aus dem Atom ausgestoßen werden (Abbildung 11). In die entstandene Lücke fallen Elektronen höherer Schalen unter Emission eines Röntgenquants charakteristischer Wellenlänge. Mit einem energiedispersiven Detektor können die Energien der Strahlung bestimmt und ihren jeweiligen Elementen, also den Bestandteilen der Probe, zugeordnet werden. Im Laufe der Zeit wurden immer bessere und nachweisstärkere Geräte und Messverfahren entwickelt, bis hin zur Synchrotronstrahlung als Röntgenquelle [166-168]. Auch heute noch erfreut sich die Technik großer Beliebtheit, vor allem in umwelt- und mikroanalytischen Fragestellungen [169-183].

Eine im Labormaßstab sehr nachweisstarke Technik ist die Totalreflexion-Röntgenfluoreszenz (TXRF) [184]. Im Gegensatz zu der „klassischen“ XRF wird der anregende Strahl in einem Winkel von nur wenigen Bogenminuten auf die Probe eingestrahlt. Dadurch kommt es zur Totalreflexion, der anregende Strahl dringt kaum in die Probe ein und wird daher kaum gestreut und wechselwirkt nahezu nicht mit dem Probenträger, was zu einem deutlich verbesserten Signal-Rausch-Verhältnis führt. Die Empfindlichkeit wird noch dadurch gesteigert, dass die Probe durch den einfallenden und den reflektierten Strahl mit doppelter Wahrscheinlichkeit angeregt werden kann (Abbildung 12). Als Röntgenquelle findet eine klassische [185] Röntgenröhre Anwendung, bei der Elektronen aus einer Kathode auf ein Target aus Wolfram oder Molybdän beschleunigt werden. Durch Bremsstrahlung und Fluoreszenz des Targets wird eine Mischung aus Kontinuum und Linien an Röntgenstrahlung frei. Diese wird über einen Monochromator auf den Probenträger (Quarz oder Saphir) geleitet. Ein energiedispersiver Halbleiterdetektor direkt über der Probe fängt die emittierte Strahlung ein. Die Technik ist jedoch sehr anfällig für körnige, unregelmäßige Probenoberflächen [186]. Idealerweise liegt ein dünner Film einer eingetrockneten Lösung auf dem Träger vor, oder es werden direkt die Oberflächen von Proben, beispielsweise von Silicium-Wafern, analysiert [184]. Die Quantifizierung kann über die Zugabe eines internen Standards bekannter Menge erfolgen, da die relativen Signalintensitäten in bekannter Weise elementabhängig sind.

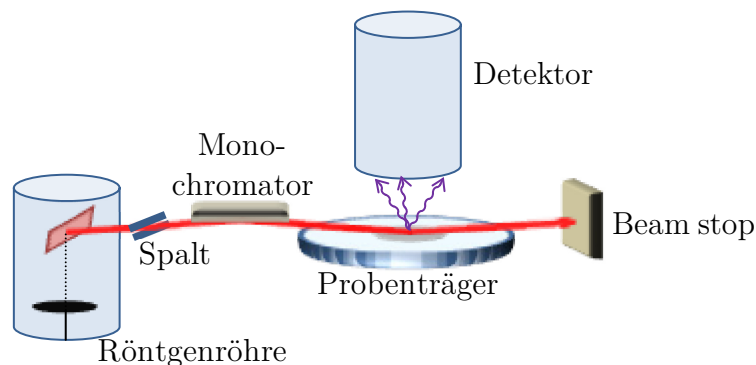


Abbildung 12: Messaufbau Totalreflexion-Röntgenfluoreszenz.

Eine umfangreichere Darstellung der Röntgenfluoreszenz und der daraus abgeleiteten Analysenmethoden ist beispielsweise im Handbuch der XRF zu finden [156].

Kapitel 7: Direkte Feststofftechniken

Direkte Feststofftechniken erlauben wesentlich schnellere Analysen, da langwierige Probenvorbehandlungen entfallen. Da die Proben vor der Messung nicht verdünnt werden, können teilweise niedrigere Bestimmungsgrenzen als mit nasschemischen Verfahren erzielt werden. Das gilt insbesondere für ubiquitäre Elemente wie Na und Fe, die bei langwierigen Probenvorbehandlungen in hohem Maße kontaminationsgefährdet sind. Allgemeine Einführungen oder Übersichten zum Thema direkte Feststofftechniken sind bei Matusiewicz [187], Kántor [188] und Baumann [189] zu finden. Den meisten dieser Techniken ist das Problem der kurzen, transienten Signale gemein, die schon zuvor erwähnt wurden und besonders in der MS-Kopplung Probleme bereiten. Ein Review zu diesem Thema hat Tanner verfasst [190].

7.1 Glimmentladungs-Massenspektrometrie

Die Glimmentladung ist eine Gasentladung zwischen zwei Elektroden bei niedrigem Gasdruck. Die Probe fungiert dabei als Kathode, die Gasionen werden auf diese beschleunigt und tragen durch Stöße das Material ab, welches im Plasma zum Leuchten angeregt (GD-OES) bzw. ionisiert (GD-MS) wird. Genaue Beschreibungen der Technik sind in [191, 192] zu finden. Neben der oft angewandten kontinuierlichen Gleichstrom-GD, bei der nur Proben gemessen werden können, die den elektrischen Strom leiten, existieren auch gepulste und Radiofrequenz-Varianten [193, 194], die sich zur Analyse dünner Schichten oder besser aufgelösten Tiefenprofilanalysen – im Falle der rf-GD auch von nichtleitenden – Proben eignen [195-198]. Aufgrund der einfachen Probenvorbereitung, der hohen Nachweisstärke und dem relativ hohen Probendurchsatz (üblicherweise 1–4 Proben pro Stunde) hat die GD einen großen Anklang in Laboren für Metall- und Halbleiteranalytik gefunden [193] und wird kontinuierlich weiterentwickelt [199].

In der analytischen GD wird üblicherweise eine Stromstärke I von wenigen bis einigen Hundert mA vorgegeben und die Spannung U entsprechend des Widerstands R der Probe nach dem Ohmschen Gesetz angepasst [200]:

$$U = R \times I \quad (7)$$

Als Plasmagas wird in der Regel Argon verwendet. Dieses wird primär aus dem Grundzustand heraus durch Elektronenstöße ionisiert. Das Plasma befindet sich nicht im thermischen Gleichgewicht, da die mittlere freie Weglänge der Elektronen durch den geringen Druck wesentlich größer ist als die der größeren Atome und Ionen. Die Probe wird dadurch abgesputtert, dass schnelle Ar-Ionen oder Ar-Atome (entstanden durch Kollision von schnellen Ionen mit neutralen Atomen und Ladungsaustausch) mit der Kathode kollidieren. Diese nimmt die kinetische Energie als Schwingungen auf, wobei letztendlich Analyt- oder Matrixatome die Gitterenergie überwinden können und herausgelöst werden. Diese werden auf die gleiche Art wie das Ar-Gas ionisiert, hauptsächlich aber durch die Penning-Ionisation [201] über angeregte Ar-Atome bei 11.55 eV. Zusätzliche, höhere Energiezustände können durch Zugabe von He erschlossen werden, was die Empfindlichkeit bei der Nichtmetallbestimmung deutlich erhöht [202]. Abbildung 13 zeigt ein Schema dieses Mechanismus innerhalb einer Glimmentladungsquelle nach Grimm [203], der heute üblicherweise verwendeten Bauweise [204, 205].

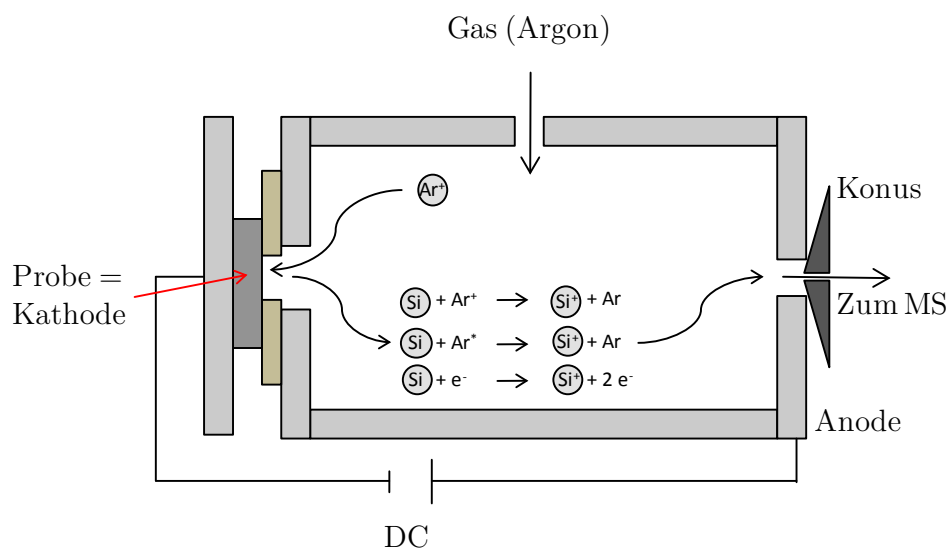


Abbildung 13: Prinzip der Glimmentladungsquelle nach Grimm.

Die GD-MS hat gegenüber der ICP-MS einen wesentlichen Zeitvorteil. Entsprechend polierte Proben können direkt gemessen werden. Gleichzeitig können mit dieser Technik ebenfalls fast alle Elemente des Periodensystems bei Bestimmungsgrenzen um 1 ng g^{-1} bestimmt werden. Problematisch ist jedoch die Quantifizierung. Diese erfolgt bei Reinstoffen, bei denen der Gehalt des Matrixelements näherungsweise als 100 % angenommen werden kann, indem zunächst die Brutto-Analytsignale und das Matrixsignal als interner Standard gemessen werden. Die Analytsignalintensitäten werden unter Berücksichtigung der natürlichen Häufigkeit der Isotope durch die Intensität des Matrixsignals dividiert, um die Ionenstromverhältnisse (ion beam ratios, IBR) zu erhalten. Diese werden mit einem relativen Empfindlichkeitsfaktor (relative sensitivity factor, RSF) multipliziert, um den Gehalt des Analyten in der Probe zu errechnen:

$$w_{GD-MS} = IBR \times RSF \quad (8)$$

Der RSF berücksichtigt dabei die unterschiedlichen Eigenschaften der Analyten hinsichtlich Sputterrate, Ionisierbarkeit, Transporteffizienz und allen Fraktionierungseffekten im Massenspektrometer.

Die RSF für Stahl, Fe-C-Legierungen und Eisen wurden mit hoher Genauigkeit an einem älteren kommerziellen Gerät, dem VG 9000, bestimmt [206, 207]. Auch für andere Matrices existieren Werte, zu Beginn dieser Arbeit lagen jedoch noch keine Angaben für Si vor. Die RSF sind zwischen verschiedenen Matrices kaum übertragbar. Eine Möglichkeit, die Kalibration für die GD-MS auch ohne matrixangepasste Kalibrierproben zu verbessern, ist die parallele Messung gleicher Proben mit GD-MS und ICP-MS und die dadurch ermittelte Anpassung der RSF. Für einige Matrices können auch flüssig dotierte, dann getrocknete Pulver unter hohen Drücken zu Presslingen verarbeitet werden [208, 209], Siliciumpulver lässt sich jedoch nicht verpressen.

Zusammengefasst bietet die GD-MS einen einfachen und schnellen Zugang zur Spurenanalytik, mit gewissen Abstrichen bei der Nachweisfähigkeit der meisten Analyte im Vergleich zu PN-ICP-MS und NAA. Der Zeit- und Probenvorbereitungsaufwand ist jedoch deutlich geringer. Damit ist die GD-MS ein konkurrenzfähiges Messprinzip, dessen Anwendbarkeit für Si mit der Verfügbarkeit matrixangepasster RSF steht und fällt.

7.2 ETV

Die elektrothermische Verdampfung ist eine direkte Feststofftechnik, die auf der Verdampfung einer Probe oder der Austreibung der Analyte aus einer inerten Probe bei hohen Temperaturen beruht [119, 210-212]. Sie basiert damit auf der Technik der Graphitrohr-AAS, trennt aber Verdampfung und Anregung/Detektion räumlich, so dass beide Schritte unabhängig voneinander optimiert werden können. Die Probe wird in ein Wägeschiffchen eingewogen, welches üblicherweise aus Graphit besteht, aber auch aus anderen Materialien wie Wolfram bestehen oder mit ihnen beschichtet sein kann [213]. Dieses wird in einem Graphitrohrföfen [214] – oder wiederum Wolfram [215] – auf Temperaturen von bis zu 3000 °C erhitzt (Abbildung 14). Je nach Matrix und Analyten werden dabei Temperaturprogramme gefahren, um die Probe zunächst zu trocknen und zu veraschen. Das Aerosol kann umgeleitet werden, um es beim Trocknungs- und Reinigungsschritt einfach zu entfernen und nicht in den Analysator gelangen zu lassen. Beim Messschritt wird es zum Messgerät, beispielsweise einem ICP-MS oder -OES, geleitet. Bei einfachen Matrices wie Wasser oder anderen Flüssigkeiten kann die vollständige Überführung der Probe ins Aerosol erfolgen, in der Regel ist man jedoch bestrebt, die Analyte aus der im Schiffchen verbleibenden Matrix auszutreiben, um Matrixeffekte zu vermeiden.

Die größte Stärke dieser Methode liegt in der Möglichkeit zur Analyse pulverförmiger refraktärer Materialien wie Hochleistungskeramiken. Weiterhin können kleine Probenmengen analysiert werden, was vor allem für biologische Materialien interessant ist. Da keine Lösungsmittel oder Säuren ins Plasma eingebracht werden, werden isobare Interferenzen stark reduziert und die Anregungsbedingungen im Plasma verbessert, wie die Pioniere der ETV-ICP-Kopplungen Nixon [216] und Gray [217] schon bei den ersten Berichten über diese Methode ansprachen. Ein großer Teil des Aerosols erreicht das Plasma [218, 219], bei pulverförmig vorliegenden Proben entfällt eine langwierige Probenvorbereitung und der Probendurchsatz ist sehr hoch. Durch die Graphitumgebung in üblichen kommerziellen Geräten kann es aber zu Carbidbildung kommen, insbesondere mit Si. Aufgrund der geringen Probenmengen (ca. 5 mg) werden auch hohe Anforderungen an die Homogenität der Proben gestellt.

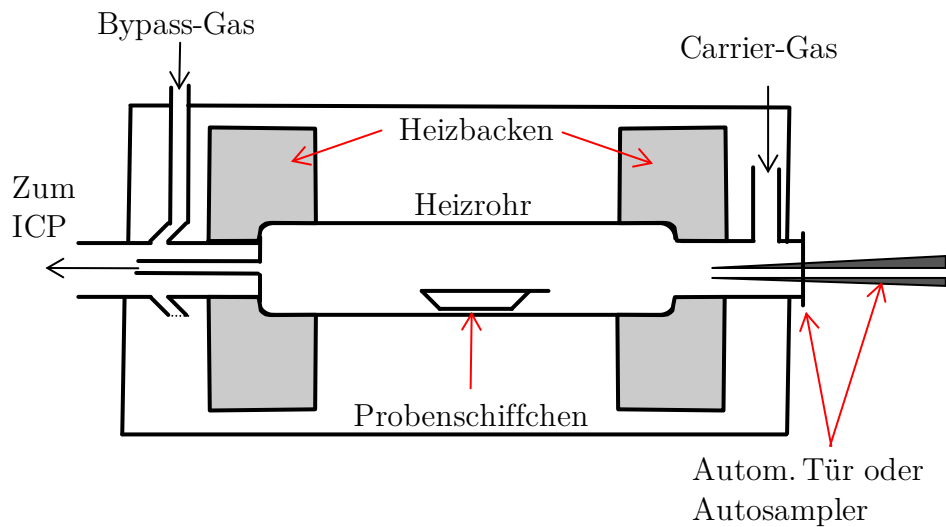


Abbildung 14: Schema eines ETV-Ofens.

Modifier verschiedenster Art [220] können zugegeben werden, um die Evaporation der Analyte bzw., im Reinigungsschritt, der Matrix zu verbessern: Gasförmige, halogenierte Kohlenwasserstoffe, die flüchtige halogenierte Verbindungen mit refraktären Analyten bilden [221-223]; organische Verbindungen wie Komplexbildner [224] und Kohlenhydrate [225], die auf das Schiffchen gegeben werden, um die Verdampfung zu verbessern; oder vorher ins Schiffchen eingebrannte Metallsalze [226-228]. Diese bilden Interkalationsverbindungen, verhindern so das zu tiefe Eindringen der Analytatome und ihre Bindung in den Poren des Graphits, aber auch den Verlust flüchtiger Elemente im Trocknungs- oder Veraschungsschritt [229-232].

7.3 Gleichstrombogen-OES

Der Gleichstrombogen ist eine der zahlreichen Quellen für die Analyse mittels OES [96]. Das technische Prinzip ist schon sehr lange bekannt [125], robust und relativ einfach: Zwischen zwei Elektroden wird eine elektrische Entladung hoher Stromstärke erzeugt, wodurch sich ein Plasma ausreichend hoher Temperatur (ca. 4000–7000 K) bildet, um die Probe zu verdampfen. Die dabei eingesetzte Leistung ist mit bis zu 100 W deutlich geringer als in der ICP-MS, die bis zu 1500 W benötigt. In der DC-arc-OES bestehen die Elektroden häufig aus Graphit, wobei eine von ihnen innen aus-

gehöhlt ist, um die Probe aufzunehmen (Abbildung 15). Während der Entladung werden die Elektroden und damit auch die Probe heruntergebrannt. Die Analyte werden in der Reihenfolge ihrer Siedetemperaturen verflüchtigt und innerhalb der Entladung durch Kollisionen angeregt. Um ein gleichmäßiges Abbrennen, eine Abschirmung von der Atmosphäre und einen uniformen, stabilen Bogen zu erreichen, wird der Bogen kreisförmig von Argon umspült [233]. Zusätzlich kann in den inneren Bereich des Bogens Sauerstoff zugefügt werden, um die Verbrennungseigenschaften zu verbessern.

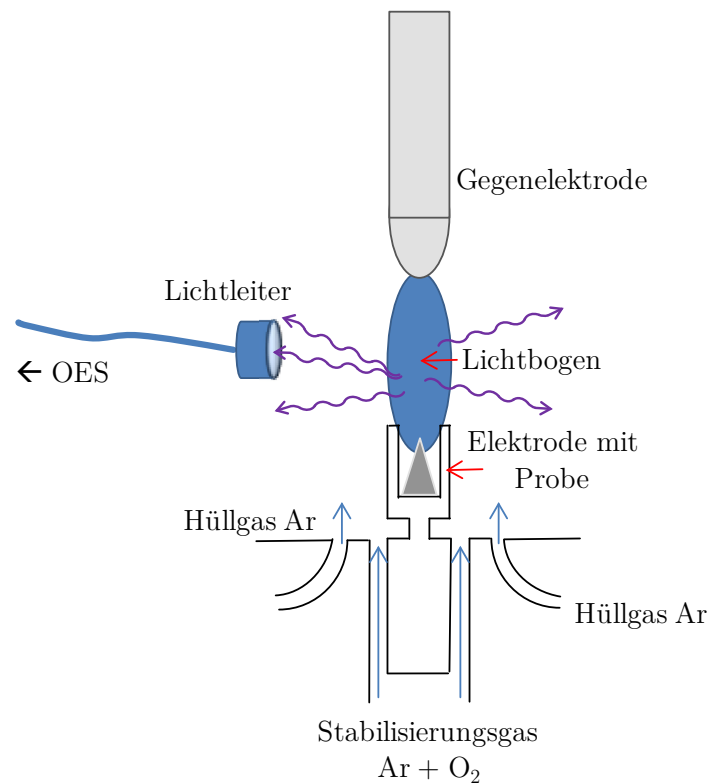


Abbildung 15: Schema einer DC-arc-Quelle.

Das emittierte Licht kann beispielsweise durch einen Lichtleiter, der in einigen Zentimeter Entfernung von dem Bogen angebracht ist, aufgefangen und zu einem Emissionsspektrometer geleitet werden. Die Ausbeute des Lichtleiters ist jedoch gering, nur ein kleiner Teil des in alle Richtungen abgestrahlten Lichts wird durch Spiegel auf den Lichtleiter fokussiert und durch diesen aufgefangen. Durch Einbau eines zweiten, gekoppelten Lichtleiters kann die Ausbeute erhöht werden. Aufgrund der großen Mengen

an Kohlenstoff und Atmosphäregasen kommt es zu einer Vielzahl von spektroskopischen Störungen, daher müssen die beobachteten Linien sorgfältig ausgewählt werden. UV-Strahlung wird durch den Lichtleiter nicht transportiert, was die Auswahl der beobachteten Linien einschränkt.

Insgesamt bietet die DC-arc-OES einen schnellen, günstigen und vergleichsweise einfach zu handhabenden Zugang zur Elementanalytik, insbesondere für sonst schwer aufschließbare, refraktäre Materialien wie Keramiken [234]. Der wesentliche Nachteil ist die geringe Nachweisstärke, die sich im Bereich von $1 \mu\text{g g}^{-1}$ bewegt, aber für bestimmte Elemente wie Bor oder spezielle Anwendungen wie Recycling-Si geeignet sein könnte.

7.4 Laserablation

Laserablation bezeichnet die Abtragung von Feststoffen mit Laserstrahlung. Die LA kann an ein ICP-MS gekoppelt werden, um das durch den Laser verdampfte Aerosol zu analysieren [67]. Die beteiligten Mechanismen und damit die analytischen Anwendungen hängen stark von Pulsdauer (Milli- bis Femtosekunden) [235], Wellenlänge, Pulsfrequenz [236], Laserenergie (Fluenz) und der Atmosphäre ab, in der ablatiert wird. Üblicherweise wird dafür eine Edelgasatmosphäre aus Ar oder He verwendet, wobei He bessere Eigenschaften hinsichtlich Ablation und Partikelgrößenverteilung des Aerosols zeigt [237]. Für eine ausführliche Beschreibung der dabei stattfindenden Prozesse, der unterschiedlichen Laser-Arten und weiterer Theorie sei auf die Literatur verwiesen [238-240]. Die LA ist zu einem wichtigen Tool der analytischen Chemie geworden [70, 241] und hat zahlreiche Anwendungen in so weit gefächerten Feldern wie Geologie und Geochemie [242, 243], Biomedizin [111-113, 244], Archäologie [245, 246], Nanopartikelsynthese [247] und vielen weiteren [248] gefunden.

Das besondere Merkmal der LA ist die hohe Ortsauflösung, die sich im Bereich von einigen wenigen bis einigen Hundert Mikrometern bewegt. Sie schließt damit die Lücke zwischen GD-MS und TXRF (0.5 cm^2 bis hin zur ganzen Wafer-Oberfläche) und Röntgen-Techniken wie μ -XRF, Nahkantenabsorption etc. mit Auflösungen von einigen nm^2 bis wenigen μm^2 .

Die LA kann in mehreren verschiedenen Modi eingesetzt werden: Beschuss eines festen Punktes, um an einer bestimmten Stelle zu beproben. Dadurch wird ein Loch ins Material gebohrt ("hole drilling") und ein Tiefenprofil erhalten; oder das Abfahren der Oberfläche ("line scan"), wenn ein Mapping der Oberflächenverunreinigungen oder von Gewebeschnitten oder ein integrierter Mittelwert des Bulkgehalts erhalten werden soll.

Schwierig ist bei der LA die richtige Kalibrierung der Messungen, die von durch das Messprinzip bedingte Besonderheiten wie die Element- und Isotopenfraktionierung, d.h. Unterschiede in Ablation, Verdampfung, Transport etc. von verschiedenen Elementen oder Isotopen eines Elements, erschwert wird [249]. Die beste Lösung sind auch hier zertifizierte Referenzmaterialien, die jedoch nicht für jede Matrix verfügbar sind. Andere in der Literatur beschriebene Methoden sind Kalibrationen mit flüssigen Standards, die zerstäubt und dem Aerosol-Trägergas zugemischt werden, dabei LA-Fraktionierungseffekte nicht vollends berücksichtigen, aber dennoch sehr gute Ergebnisse liefern [250-253], sowie die Herstellung von Pulverpresslingen aus vergleichbaren Materialien bekannten Gehalts [254] oder flüssig dotierter Metallpulver [255].

Kapitel 8: Neutronenaktivierungsanalyse

Die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse [256, 257] ist ein sehr mächtiges analytisches Werkzeug, welches für viele verschiedene Matrices angewendet werden kann und für einige Elemente Bestimmungsgrenzen im fg g^{-1} -Bereich erlaubt [258]. Der Nachteil dieser Methode ist der hohe instrumentelle Aufwand, damit verbundene hohe Kosten und lange Wartezeiten.

Die instrumentelle NAA beruht auf dem Effekt, dass Atomkerne Neutronen – in der Regel langsamere, "thermische" Neutronen – einfangen können, und das Atom damit zum nächstschwereren Isotop des Elements umgewandelt wird. Ist dieses Isotop radioaktiv, zerfällt der Atomkern mit bekannter Halbwertszeit unter Freisetzung von Strahlung bekannter Art und Energie. Durch die Messung dieser Strahlung kann auf die Probenzusammensetzung geschlossen werden. Die Quantifizierung erfolgt über zeitgleiche Bestrahlung eines internen Standards, oft einer eingetrockneten Lösung von Gold.

Die Möglichkeiten der Probenbehandlung in der INAA sind vielfältig. Sie kann praktisch zerstörungsfrei betrieben werden, in der Halbleiterindustrie werden die Proben jedoch üblicherweise nach der Bestrahlung kräftig abgeätzt, um Oberflächenkontaminationen zu entfernen. Dadurch können Fehler durch Kontaminationen bei der Probenpräparation praktisch ausgeschlossen werden.

Silicium eignet sich hervorragend als Matrix für die INAA, da es die Neutronenstrahlung nicht abschirmt und selbst nur schwach aktiviert wird [259, 260]. Die Bestimmungsgrenzen der Analyte sind von deren kernphysikalischen Eigenschaften (Neutroneneinfangquerschnitt, Stabilität der Produkte und deren Halbwertszeit) abhängig und können daher in hohem Maße variieren. Bor beispielsweise kann mit der klassischen INAA nicht bestimmt werden, da ^{10}B zum stabilen (daher nicht messbaren) ^{11}B umgewandelt wird, das ^{11}B wiederum zum ^{12}B mit einer extrem kurzen Halbwertszeit von ca. 20 ms [261].

Kapitel 9: Anwendung und Stand der Siliciumanalytik

Die intensive wirtschaftliche Nutzung von Silicium für Mikroelektronik und Photovoltaik begann in den 1950er-Jahren. Das große Interesse an der Halbleitertechnik spiegelte sich entsprechend in der Menge der dazu veröffentlichten Literatur wider. Zu allen hier zuvor genannten Messmethoden wurden schon Analyseverfahren publiziert, die das Feld der Si-Analytik in ihrer jeweiligen Disziplin mal mehr, mal weniger detailliert beschreiben.

Auch Veröffentlichungen zur Analytik anderer auf Silicium basierender Materialien, beispielsweise Siliciumoxid, -nitrid und -carbid, sind von Interesse, wenn in nasschemischen Analysemethoden auf die Abtrennung der Matrix, oder bei direkten Feststofftechniken auf nichtspektrale Interferenzen eingegangen wird.

Den Schwerpunkt dieses Literaturüberblicks sollen die zuvor in diesem Teil vorgestellten, besonders leistungsfähigen instrumentellen Verfahren bilden. Aber auch mit anderen Verfahren kann leistungsfähige Analytik betrieben werden. Die Oberflächenanalytik mit AAS [262] erreicht Nachweisgrenzen im ng g^{-1} -Bereich. Ungewöhnliche Wege wie der Nachweis von Metallionen auf Waferoberflächen mit Photolumineszenz mittels einer Luminol- H_2O_2 -Reaktion wurden auch berichtet [263], wobei die Methode sehr nachweisstark ist, die Metalle jedoch nicht unterschieden werden konnten. Das erhaltene Signal ist ein Summenparameter aller Übergangsmetalle, die die Lichtreaktion katalysieren.

Der außerordentlichen Bedeutung von Bor und Phosphor für die Halbleiterphysik wird in der Literatur zur chemischen Analyse durch besondere Aufmerksamkeit Rechnung getragen. Bor und Phosphor wurden mittels Hall-Effekt [264] quantifiziert, Bor spektrophotometrisch mit Curcumin [265-267], Karminsäure [116], 2,4-Dinitro-1,8-naphthalendiol und Brillantgrün [268], wobei durchaus konkurrenzfähige, für die Solarindustrie relevante Arbeitsbereiche von einigen ng mL^{-1} in Wasser und $\mu\text{g g}^{-1}$ in Feststoffen erreicht wurden. Auch für Phosphor existieren vergleichbare Methoden [269]. Andere Verfahren beinhalten beispielsweise den indirekten Nachweis über AAS [270], die IR-Spektrometrie [271] und die Isotopenverdünnungstechniken [272]. Während letztere bei hochgenauen Anwendungen verwendet werden, haben die anderen Methoden keine weite Verbreitung in der Routineanalytik gefunden. In den in dieser Arbeit

angewandten Techniken ist die Wiederfindung des Bors besonders problematisch. Darauf wird gesondert in Abschnitt 9.7 eingegangen.

9.1 PN-ICP-MS

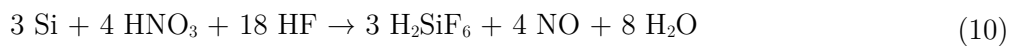
Die ICP-MS mit flüssiger Probenzufuhr hat aufgrund ihrer Vielseitigkeit und den in Kapitel 4 genannten Vorteilen großen Anklang und breite Anwendungen in der Forschung für die Solarindustrie gefunden. Das gilt sowohl für die Si-Analytik selbst, als auch die Qualitätskontrolle der bei der Wertschöpfungskette eingesetzten Chemikalien, Säuren und des Wassers. Bei entsprechend nur für hochreine Medien und eine einzige Matrix genutzten Geräten können Nachweisgrenzen im Bereich von pg mL^{-1} erreicht werden [114].

9.1.1 Bulk-Analyse

In der "klassischen" Bulkanalytik ist die Abtrennung der Silicium-Matrix aus der Lösung ein Kernstück jeder Analysenmethode. Silicium wird mit einer Mischung von Fluss- und Salpetersäure in Lösung gebracht:



Das Siliciumtetrafluorid ist flüchtig und kann aus der Lösung verdampft werden. In wässriger Lösung und bei HF-Überschuss bildet sich zusätzlich die Hexafluorokieselsäure:



Ein von Arslan et al. vorgestellter Weg über die Ausfällung von Si als Natriumhexafluorosilikat [273] ist dabei die Ausnahme, da bei der Zugabe von NaCl als Na-Quelle hohe Blindwerte und zusätzliche Interferenzen durch das Chlor eingetragen werden. Im

Gegensatz zur Matrixevaporation wird so aber jeglicher Verlust von wichtigen, flüchtigen Elementen wie As, Se und Hg vermieden.

Die Evaporation hat aufgrund der besseren Nachweisstärke eine höhere Relevanz in der Halbleiterindustrie. Dies kann über einfache Wärmezufuhr zu Gefäßen [117, 274-276] oder, automatisierter, direkt aus einem Mikrowellenaufschlussgerät [118, 277, 278] geschehen. Der Mikrowellenaufschluss hat auf den ersten Blick eine Reihe von Vorteilen. Der Aufbau sieht in der Regel so aus, dass innerhalb der Druckkammer ein weiteres Gefäß, das Inlet, mit der Si-haltigen Probe platziert wird. In dieses kann eine der benötigten Säuren in hoher Reinheit direkt zugegeben werden [118], oder alle Säuren werden außerhalb des Inlets in die Druckkammer gegeben [277] (Abbildung 16). Beim Mikrowellenaufschluss werden die Säuren verdampft und der Dampf zersetzt die Probe. Es findet keine nennenswerte Querkontamination vom äußeren Teil ins Inlet statt, so dass auch Säuren geringerer Qualität eingesetzt werden können [277]. Nachteilig können die harschen Bedingungen in der Mikrowelle allerdings für die Wiederfindung einiger Analyte sein. So wird in diesen Veröffentlichungen die Bestimmung von B und P nicht beschrieben, für Ag wurden deutliche Verluste beobachtet [118]. Weiterhin sind für die kommerziellen Mikrowellenaufschlussgeräte keine Inlets aus PFA, sondern nur aus PTFE verfügbar, was problematischer in der Reinigung und für die Blindwertverschleppung ist. Die Bestimmungsgrenzen liegen im ng g⁻¹-Bereich.

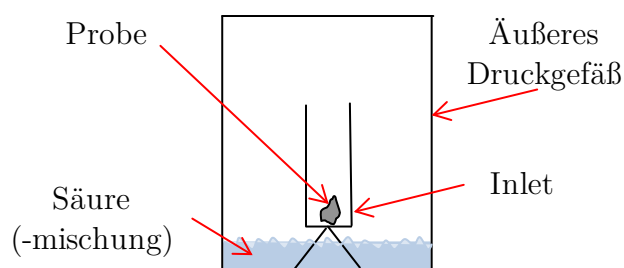


Abbildung 16: Mikrowellenaufschluss mit Säuremischung außerhalb des Inlets.

Ohne Mikrowelle muss üblicherweise sehr auf die Probenpräparation achtgegeben werden. Dabei ist sehr auffällig, dass die Autoren in der Regel trotz der milderen Bedingungen eine Reihe von Sonderfällen und Ausnahmen beachten müssen, um eine um-

fassende Analytik anbieten zu können. Takahashi [274] zum Beispiel schlägt eine Analysemethode für Li, B, Na, Mg, Al, K, Ca, P, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, Ta, W, Pb, Th, und U vor, deren Aufschluss mit Zugabe von etwas H_2SO_4 durchgeführt wird, um einerseits die Eindampfung bis zur Trockne zu vermeiden, andererseits aber das Silicium rückstandslos zu entfernen. Das ist nötig, weil Phosphor in dieser Arbeit im Quadrupol-MS als PO^+ unter "cool Plasma"-Bedingungen auf $m/z = 47$ gemessen wurde, auf der unter normalen Plasmabedingungen ^{47}Ti detektiert wird. Restspuren Si stören dort aber als $^{28}\text{Si}^{19}\text{F}$. Für jede Probe müssen nach dieser Vorschrift also zwei Aufschlüsse und drei Messungen durchgeführt werden.

Auch Pilger et al. geben Schwefelsäure zur Aufschlusslösung [117], hier aber für SiC. Dies erhöht die Anzahl der möglichen Interferenzen deutlich und ist für reines Si eigentlich unnötig. Neben einer direkten Messung nach Verdünnung wurde dort auch eine Matrixentfernung bei 400 °C beschrieben, bei der jedoch Verluste von B, Fe und Al auftraten. Je nach Analyt muss auch hier die Probenpräparation zweimal erfolgen, ohne Matrixentfernung für B, Al, Fe und mit Entfernung, aufgrund der sonst vorhandenen Interferenzen, für Mg, Ca, Sc und Ti. Die restlichen Elemente können in beiden Fällen bestimmt werden.

Die Hauptschwierigkeit ist hier also, möglichst eine Analysenmethode zur Erfassung aller relevanten Analyte in einer einzigen Probenvorbereitungsprozedur zu entwickeln. Die Konkurrenzfähigkeit der ICP-MS mit ohnehin schon langer Probenvorbereitungszeit wurde bisher durch multiple Aufschlüsse und Messungen noch verringert.

9.1.2 Oberflächen-Analyse

Die Oberflächenanalyse (OF-Analyse) von Wafern mittels ICP-MS (und auch anderer Methoden) ist deutlich häufiger beschrieben worden als die Bulk-Analyse. Das liegt einerseits daran, dass die alleinigen Oberflächenverunreinigungen nicht von der allgemein als Referenzmethode für metallische Verunreinigungen anerkannten INAA erfasst werden können. Andererseits sind für die Mikroelektronikindustrie und die Chipherstellung gerade die Oberflächenverunreinigungen besonders wichtig, da wegen der kleinen Bauweise der Transistoren die Oberfläche einen großen Teil des Bauteils

ausmacht [279]. Die OF-Verunreinigungen werden durch anhaftende Chemikalien und Staub hervorgerufen und werden vor allem durch die Prozessschritte wie Sägen und Ätzen eingetragen. Die Gehaltsangabe erfolgt dann meistens als Atome (at) pro cm^2 .

Eine besonders häufig angewandte Technik ist die VPD, für vapor phase decomposition [114, 280-282]. Hierbei wird der Si-Wafer in eine Kammer mit HF-Dampf gelegt, die Flusssäure setzt sich auf dem Wafer ab und löst die Oxidschicht mit den darin vorhandenen Verunreinigungen auf. Mit einem Tropfen einer anderen Säuremischung ("scanning droplet" bzw. "droplet collection" als Verfahren – oft eine Lösung aus je 2 % v/v HF und H_2O_2 in Wasser) kann die HF mit den Metallionen von der hydrophoben Oberfläche gesammelt werden. Der Tropfen wird abgezogen und analysiert. Es existieren vollautomatisch betriebene Kammern, die mit dem Scantropfen die gesamte Waferoberfläche reproduzierbar abfahren. Die Bestimmungsgrenzen liegen bei ca. $10^{10} \text{ at cm}^{-2}$ für die wichtigsten Übergangsmetalle.

Die VPD ist das am häufigsten benutzte, aber nicht einzige Verfahren. Weitere, verwandte Techniken wurden von Shabani zusammengefasst [280]. Eine davon ist das "droplet etching", bei der eine Lösung mit HF und H_2O_2 direkt auf eine bestimmte Stelle des Wafers gebracht wird und nach einer Weile abgezogen wird. Diese Ätzung trägt tiefer ab als VPD. Weiterhin existiert das "One drop sandwich etching" (DSE), bei der eine Mischung von HF und HNO_3 auf eine PTFE-Scheibe aufgebracht und der Wafer darauf gelegt wird. Durch das Eigengewicht wird der gesamte Wafer benetzt.

Die Oberflächenanalyse, insbesondere mit VPD, ist bereits sehr weit entwickelt. Kürzlich wurde auch ein DIN-Norm-Entwurf zu diesem Verfahren veröffentlicht [283]. Um eine konkurrenzfähige Dienstleistung zu erbringen, wäre die Anschaffung einer teuren, automatischen Analysekammer notwendig. Nach Durchsicht der Literatur kann geschlossen werden, dass das Analyseverfahren so weit optimiert ist, dass die limitierenden Faktoren hinsichtlich Bestimmungsgrenzen und Wiederholbarkeit die Reinheit der Säuren und das Messgerät sind. Die Notwendigkeit zur Entwicklung von entscheidenden Verbesserungen der Wafer-Oberflächen-(OF-)Analytik wurde als gering angesehen und daher in dieser Arbeit nicht verfolgt.

9.2 TXRF

Das Einsatzfeld der TXRF deckt sich größtenteils mit der der Wafer-OF-Analytik mit der ICP-MS. Letztere wird dann angewandt, wenn ein größeres Nachweisvermögen benötigt wird, als die TXRF zur Verfügung stellen kann [114]. Ansonsten wird der Umstand ausgenutzt, dass ein Si-Wafer bereits sehr gute Eigenschaften als Trägermaterial für die TXRF hat. Es wird die übliche VPD-Prozedur angewandt, der Tropfen wird aber nicht abgezogen, sondern auf dem Wafer eingetrocknet. Der Rückstand wird dann als Integral aller OF-Verunreinigungen gemessen [284-286]. Eine Übersicht zu diesem Thema hat Pahlke verfasst [287]. Bessere Bestimmungsgrenzen und vor allem die Möglichkeit auch Elemente niedrigerer Atommassen wie C, N und O zu bestimmen, können mittels Synchrotron-TXRF erreicht werden [288]. Bei dieser Methode liegen die Nachweisgrenzen bei der VPD bei 2×10^7 at cm^{-2} (Al) bis 1×10^8 at cm^{-2} (Na) bzw. im Bereich von 1 pg absolut. Der dafür benötigte instrumentelle Aufwand ist jedoch enorm.

Eine Tiefenprofilanalyse von Wafern ist auch möglich, indem die VPD abwechselnd mit einem Oxidationsschritt, beispielsweise durch ein Sauerstoff-Plasma, angewandt wird [289]. Die Nachweisgrenzen liegen jedoch nur im Bereich von 0.1 ‰ (Cobalt) und sind daher nur für Beschichtungsanwendungen interessant.

Die TXRF wird nur selten zur Bulk-Analyse angewandt, da im Zweifel die ICP-MS bessere instrumentelle Kenndaten liefert. Ansonsten wird ebenso wie für die ICP-MS vorgegangen, d.h. mit einem Matrixevaporationsschritt nach dem Auflösen mit HF und HNO_3 . Die Nachweisgrenzen wurden von Reus mit 0.1–10 $\mu\text{g g}^{-1}$ angegeben [290].

Nichtsdestotrotz kann auch die TXRF für Bulkanalyse interessant sein, wenn die Fragestellungen nur Übergangsmetalle bzw. schwerere Elemente betreffen. Für kommerzielle Laborgeräte beginnt der sinnvolle Messbereich im Periodensystem ungefähr bei Titan. TXRF-Geräte sind günstiger in Anschaffung und Unterhalt als ICP-MS-Geräte und bieten dennoch recht gute Bestimmungsgrenzen.

9.3 NAA

Zur Entwicklung von Si-Analysemethoden mittels NAA existieren vergleichsweise wenige Veröffentlichungen, da die wesentlichen Entwicklungen und Verbesserungen matrixunabhängig durchgeführt werden.

Die NAA findet aber oft Erwähnung als Referenz- oder Vergleichsmethode bei der Vorstellung von Verfahren mit anderen Analysemethoden [39, 275, 291], manchmal auch als alleinige Methode zur Betrachtung von Konzentrationsverläufen der Übergangsmetalle in rekristallisiertem Silicium [46]. Im Detail unterscheiden sich die veröffentlichten Verfahren nur in der Bestrahlungszeit und -intensität sowie der Abklingzeit. Nach der Bestrahlung folgt ein kräftiger Abätzschritt, so dass Oberflächenverunreinigungen bei dieser Methode keine Rolle spielen.

Eine beachtenswerte Entwicklung stellt die Arbeit von Hampel et al. [292] in zweierlei Hinsicht dar, die beide dem Versuch gewidmet sind, die langen Bestrahlungs- und Messzeiten der INAA zu reduzieren bzw. die sonst zwangsweise reduzierte Ortsauflösung zu verbessern. Sie bestrahlen einen ganzen Si-Stab, beispielsweise einen Längsschnitt des Kristalls, und messen diesen der Länge nach mit einem Blei-Kollimator vor dem Detektor, der nur die Strahlung von einem Ausschnitt von 1 cm Stablänge zum Detektor durchlässt. Bestrahlungsschwankungen werden durch den Zerfall von ^{31}Si als interner Standard korrigiert. Aufgrund des schmalen Durchlasses werden die Bestimmungsgrenzen jedoch schlechter. Zweitens fanden sie – wie man von den Segregationskoeffizienten her vermuten kann – dass in rekristallisiertem Si die Gehalte von Cr, Fe, Co und Ni mit dem Gehalt von Mn über relativ feste Faktoren korrelieren. Die Bestimmung von Mn gelingt mit der INAA deutlich schneller (Bestrahlungs-/Abkling-/Messzeit: 3/3/0.5 h bei Neutronenfluss $4.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) als von anderen Elementen (Cr, Fe, Co: 90/500/15 h bei $1.1 \times 10^{12} \text{ Neutronen cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Somit kann nur Mn gemessen und auf den Gehalt der anderen Elemente geschlossen werden, wenn eine grobe Abschätzung ausreicht. Allerdings wird man für ungefähre Werte prinzipiell eher nicht die INAA bemühen.

Kim hat eine alternative Quantifizierungsstrategie vorgestellt, in der kein zusätzlicher interner Standard, z.B. eine Gold-Lösung, in die Bestrahlungskammer zugegeben wird, sondern direkt über die Aktivität des Si quantifiziert wird. Dadurch sollen Quer-

kontaminationen verhindert werden. Die Übereinstimmung mit der Au- und Co-Quantifizierung lag innerhalb einer Abweichung von nur 5 %. Insbesondere findet sich in dieser Arbeit eine gute Gegenüberstellung der INAA-Nachweisgrenzen verschiedener Autoren [258].

9.4 GD-MS

Da die absolute Quantifizierung mit GD-MS schwierig ist, wurde sie oft als vergleichende Methode eingesetzt, beispielsweise bei der absichtlichen Kontamination von Si-Kristallen mit Eisen und dem anschließenden Mapping der Konzentrationsverläufe durch Kvande et al. [39]. Die Autoren geben dabei leider keine Hinweise auf die Kalibration bzw. verwendete RSF.

Während der Durchführung der vorliegenden Arbeit arbeitete ein Komitee unter der Federführung des SEMI (Semiconductor Equipment and Materials International) an einer Standardisierung der Si-Analytik mittels GD-MS. Ergebnis dieser Bemühungen und des Ringversuchs war eine Norm [293] mit dazugehörigem Bericht [294]. Kalibriert wurde mit (i) NIST SRM 57a, wobei die Verunreinigungsgehalte dieses Materials um Größenordnungen höher sind als bei Solar-Si üblich. Hier sind weniger die Linearität der Kalibration als Veränderungen der Matrixeigenschaften von Bedeutung; (ii) mit absichtlich verunreinigten Kristallen, deren Verunreinigungsgehalt entlang des Kristalls aber aus den Segregationskoeffizienten berechnet und nicht bestimmt wurde; (iii) einigen Materialien, mit denen SIMS-Vergleichsmessungen (Sekundärionen-MS) durchgeführt wurden. Die einzigen Elemente, die bei den SIMS-Messungen auf zertifizierte Standards rückführbar sind, waren B und P. So wurden nur B, P und Ge bestimmt. Gemessen wurde mit dem Thermo Element GD. Die Ergebnisse der Labore, die die von Thermo Scientific herausgegebene Richtlinie zur Messung von Si-Proben anwandten, zeigten konsistente Ergebnisse. Die Ergebnisse sind also stark von den Messparametern abhängig.

In eine ähnliche Richtung geht die Bestimmung der RSF am Element GD von Di Sabatino et al. [295]. Hier wurden verunreinigte Si-Proben synthetisch hergestellt, indem die verunreinigte Schmelze schnell abgekühlt wurde, um die Segregation der Ver-

unreinigungen zu minimieren. Verunreinigungsgehalte zwischen 5 und 600 $\mu\text{g g}^{-1}$ wurden angestrebt, da eine Linearität der Empfindlichkeit und konzentrationsunabhängige RSF vorausgesetzt wurden. Mit XRF und ICP-MS wurden die Elemente komplementär gegenbestimmt, d.h. mit XRF bestimmte Elemente wurden nicht mit ICP-MS kontrolliert. Bei V, Ni und Sn wurden höhere Gehalte gefunden, als zugegeben worden waren, und die theoretischen Gehalte wurden als „wahr“ angenommen. Zn und P waren zum größten Teil verflüchtigt. Die RSF wurden anhand der IBR und der mit XRF- und ICP-MS bestimmten Gehalte berechnet. Es wurde mit zwei verschiedenen Messparametern gemessen und eine große Abhängigkeit der RSF von den Einstellungen beobachtet.

Insgesamt wurden bei dieser RSF-Bestimmung viele Annahmen getroffen, die die Richtigkeit der gefundenen RSF in Frage stellen. Noch stehen hier Folgeversuche, die die Ergebnisse bestätigen, aus.

9.5 ETV

Als Messprinzip, welches sich für die Messung kleiner Mengen Pulver und refraktärer Materialien eignet, wurde die ETV bisher weniger für die Silicium-Analytik als viel mehr für die von Siliciumcarbid, -nitrid und auch -oxid verwendet. Die Erfahrungen mit SiC haben dabei besonders große Relevanz, da Si mit dem Graphit des Schiffchens zu dieser Verbindung reagieren, oder diese Reaktion durch Zugabe von Graphitpulver auch gezielt provoziert werden kann.

Oft werden nur wenige Analyte mit ähnlichen Eigenschaften bestimmt [296, 297]. Das erlaubt, das Verfahren bei schwierigen Matrices entsprechend gezielt zu optimieren, entspricht aber nicht den Anforderungen der Solarindustrie nach einem universellen Verfahren.

Erfahrungen mit SiC zeigen, dass Silicium deutliche Matrixeffekte mit Signalsuppression um 20 % verursacht. Das macht eine Kalibration über Standardzugaben auf bzw. neben das SiC-Pulver nötig [298]. In dieser Arbeit wurden nur Ca, Ti und Fe bestimmt, für die CF_2Cl_2 als Modifier eingesetzt wurde.

Einfachere Kalibrationen wurden mit der "Slurry"-Technik erreicht. Hier wird das feinkörniger Pulver mit Wasser aufgeschlämmt, Standardadditionen werden direkt in

das Wasser gegeben [299]. Durch die halbflüssige Beschaffenheit der Proben können diese automatisiert und definiert aufgetragen werden. Bei einer Verdampfung aus Wolfram konnte Hauptkorn 14 Elemente in Quarz ohne Carbidbildung bestimmen [215]. Hsiao hat dies für Silicium durchgeführt [300] und B, Al, P, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd und Pb mit sehr guter Übereinstimmung zu anderen Methoden im Konzentrationsbereich von einigen ng g^{-1} (Cd, Pb) bis einigen $\mu\text{g g}^{-1}$ (alle anderen) gefunden. Die Nachweisgrenzen lagen um 10 ng g^{-1} für fast alle Elemente. Hierbei wurde ein Unterschied in der Steigung der Kalibration von bis zu 38 % zwischen externer Kalibrierung und Standardaddition festgestellt. Die Steigung der Standardaddition war stets kleiner, also fand eine deutliche Matrix-Signalsuppression statt.

Ein Ringversuch an SiC mit ETV-ICP-OES und DC-arc-OES wurde von Matschat et al. beschrieben [234]. Die Wiederfindungen der zertifizierten Werte waren gut mit Wiederholbarkeiten um 10 %, allerdings bei hohen Verunreinigungsgehalten bis zu $350 \mu\text{g g}^{-1}$. Auch hier wurde CF_2Cl_2 als Modifier in der ETV verwendet. B, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu und Zr konnten so bestimmt werden.

Schlussendlich gibt es noch Beispiele für die ETV-ICP-MS als Detektionsmethode für VPD-Proben von Mitsumata und Takenaka [228, 301]. Takenaka hat auch hier eine deutliche Signalsuppression durch Si beobachtet. Mitsumata hat das Si vor der eigentlichen Messung im Veraschungsschritt bei 150°C als Fluorid entfernt. Bestimmt wurden Na, Mg, Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn und Pb, wobei nur fünf Elemente in einem Durchgang gemessen wurden, um eine bessere Zeitauflösung am MS zu erreichen. Die Nachweisgrenzen wurden mit ca. 10^7 Atomen cm^{-2} angegeben, die Übereinstimmung mit Flammen-AAS-Gegenmessungen war jedoch nicht zufriedenstellend.

Während die Analytik von SiC, zumindest in höheren Konzentrationsbereichen, also bereits konkurrenzfähig ist, sind beim reaktiveren Silicium noch Probleme vorhanden. Insbesondere ist die Anzahl der Analyte, die in der Literatur bestimmt werden, immer sehr limitiert und für die Solarindustrie von begrenztem Nutzen, auch wenn die meisten relevanten Übergangsmetalle eingeschlossen werden. Darüber hinaus ist in der Solarindustrie ab dem Schritt der Kristallzüchtung auch ein deutlich tieferer Konzentrationsbereich relevant, als üblicherweise mit den ETV-Techniken gemessen wird. Ob diese Technik also mit Mehrwert in der Solarindustrie genutzt werden kann, ist aus der Literaturübersicht nicht ersichtlich und muss erst überprüft werden.

9.6 Laserablation

Die Theorie zur Aerosol- bzw. Partikelbildung bei Laserbeschuss von Silicium ist recht gut bekannt, auch weil solche Prozessschritte zunehmend bei der Solarzellenproduktion eine Rolle spielen. Hier werden beispielsweise Beschichtungen punktweise entfernt oder Strukturen auf die Oberfläche aufgebracht [302-306]. So wurde die Partikelgeneration im Vakuum [307], in Abhängigkeit von diversen Laserparametern [308] und in Luft und Wasser [309] beobachtet und verglichen: bei Erzeugung in Wasser waren diese Partikel kleiner als an der Luft. Die kleinsten Partikel wurden [308] bei kleineren Wellenlängen (355 nm) und hoher Fluenz (8 J cm^{-2}) in Helium gefunden: zwischen 2 und 5 nm. Im Gegensatz dazu hat Rioux größere Partikel bei höheren Laserenergien beobachtet [310], das galt allerdings für Partikelgeneration unter Wasser. Die Partikelgeneration unter Wasser wurde von Okabayashi dazu benutzt, die Partikel anschließend mit ICP-MS zu analysieren [311]. Der Vorteil dieser Methode soll sein, kleine, schnell auflösbare Partikel herzustellen (eher interessant für refraktäre Materialien) und die Möglichkeit, über mehrere Orte zu integrieren.

Theoretische Berechnungen zur Plasmageneration bei Laserablation wurden von Fell beschrieben [312]. Eine Verbesserung der Empfindlichkeit um den Faktor 2–3 und eine Reduktion der Oxidrate um den Faktor 10 wurde von Hu et al. bei einem Zusatz von Stickstoff in das Aerosolgas beobachtet [313]. Selbstverständlich werden dabei aber zahlreiche neue Interferenzen relevant.

Die direkte Bestimmung von Elementspurenverunreinigungen in Silicium mit LA-ICP-MS ist wenig verbreitet. Die hohen Bestimmungsgrenzen im Bereich von $1 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ haben die Analytik bisher auf besonders verschmutztes metallurgisches (in der Arbeit von Jorge Pisonero 98–99 %iges) Si [314] und Analyte in besonders hohen Gehalten limitiert. Dabei wurden die Analyte von Pisonero in drei Klassen unterteilt: homogen verteilte wie B und P, und inhomogen verteilte, clusterbildende Elemente, die eher an der Oberfläche (Al, Ca, Fe) oder tiefer im Kristall (Ti, V, Cr) anzutreffen waren. Kalibriert wurde mit NIST SRM 620 (Feldspat) als Si-reiches Mineral. Die Übereinstimmung der LA-Ergebnisse mit denen anderer Verfahren, insbesondere ICP-OES, war mäßig. Insbesondere waren die Unsicherheiten der LA-Ergebnisse aufgrund der Materialinhomogenität sehr groß. Linienscans zeigten höhere Gehalte als mehrfache Schüsse

auf denselben Punkt ("hole-drilling"), was auf Oberflächenkontaminationen schließen lässt.

Eine sehr genaue Art der Quantifizierung wurde von Yang et al. [315] mit der LA gekoppelt, zumindest, wenn Fraktionierungseffekte keine Rolle spielen: on-line Isotopenverdünnung. Sie koppelten die Verbindung zwischen LA und ICP mit einem konventionellen Zerstäuber, über den eine ^{10}B -angereicherte Bor-Standardlösung angesaugt wurde. Die Bestimmungsgrenze lag bei 60 ng g^{-1} . Zur Quantifizierung ist die genaue Kenntnis der ablatierten Si-Menge nötig. Dafür wurde das Aerosol durch verdünnte Säure geleitet und das Si gemessen. Weiterhin muss die Massendiskriminierung im MS laufend überprüft werden, der Faktor betrug hier 1.56. Unter der Berücksichtigung aller Schwierigkeiten konnten aber ausgezeichnete Übereinstimmungen mit anderen Verfahren erreicht werden.

Einen Aufwand wie die Isotopenverdünnung wird man nur in Ausnahmefällen, beispielsweise bei der Herstellung eines Referenzmaterials, und nicht für alle relevanten Analyte in Kauf nehmen wollen. Die Kalibrierung mit silikatischen Materialien hat gewisse Grenzen, Abweichungen zu mit anderen Verfahren ermittelten Gehalten können um den Faktor 2 oder größer sein. Die Entwicklung von Si-Referenzmaterialien oder alternativen, wie im Teil B - 7.4 beschriebenen Kalibrierungen sind also dringend nötig.

9.7 Mannitol und Bor

In Publikationen zur Analytik siliciumhaltiger Materialien wie Gesteinsproben oder elementaren Siliciums nimmt die Bestimmung von Bor oft einen besonderen Raum ein. Das liegt nicht nur in der Relevanz des Elements für die Halbleitereigenschaften des Siliciums oder die durch Isotopenanalytik mögliche Herkunftsbestimmung von Gesteinen [316] begründet, sondern gerade auch in der generellen Schwierigkeit der Bor-Analytik bei der Evaporation der Si-Matrix mittels HF. Die Siedetemperatur von BF_3 , welches sich unter den Bedingungen der Si-Evaporation bildet, liegt mit $-100.4 \text{ }^\circ\text{C}$ noch unter der von SiF_4 ($-95.2 \text{ }^\circ\text{C}$).

Es wurden mehrere mögliche Vorgehensweisen zur Bestimmung von Bor publiziert. Takahashi schlug zwei gesonderte Probenpräparationen für 30 nichtflüchtige Elemente in Solarsilicium einerseits und speziell für Bor andererseits vor [274]. Die übliche und präparativ elegantere Vorgehensweise ist jedoch die Zugabe von Komplexbildnern in die Aufschlusslösung, welche schwerflüchtige Verbindungen mit Bor eingehen und dessen Bestimmung in einem Schritt mit den anderen Elementen ermöglichen.

Die Zahl möglicher Komplexbildner ist lang. Vorgeschlagen bzw. untersucht wurden vor allem 1,2-Diole wie Glykol und Kohlenhydrate wie Sorbitol, Mannitol und weitere [317-319]. Insbesondere Mannitol hat sich historisch als Komplexbildner sowohl für die Analytik aus Lösungen [320] als auch für Feststofftechniken bewährt, so zum Beispiel als Modifier in der ETV [225]. Mannitol wird mittlerweile in der Mehrheit der Aufschlussmethoden als Komplexbildner für Bor verwendet, gekoppelt mit sehr unterschiedlichen Detektionsmethoden [116, 268, 275, 321-325]. Die dabei eingesetzten molaren Verhältnisse sind jedoch sehr unterschiedlich und reichen von zehnfachem Mannitol-Überschuss bis hin zu einem Faktor von 1000 und mehr [275]. Zu große Mannitol-Zugaben können aber durch Verunreinigungen des Reagenz die Blindwerte unnötig stark verschlechtern.

Es existieren eine Reihe von grundlegenden Untersuchungen zur Stöchiometrie [318, 326] und Säure- und Temperaturstabilität [327, 328] des gebildeten Bor-Komplexes, die sich teils widersprechen oder nicht direkt für diese Arbeit übertragbar sind. Stabile Bor-Mannitol-Komplexe werden bereits in einem molaren Verhältnis von 1:1 gebildet. So wurde Bor auch zu 100 % aus konzentrierten Lösungen von HF und HCl wiedergefunden, sofern mindestens ein Mol-Äquivalent Mannitol zugegeben wurde [328]. Das galt auch für Fälle, in denen bis zur Trockne evaporiert wurde, sofern der Rückstand anschließend nicht länger als 30 min weitererwärmt wurde. Xiao [329] fand, dass Mannitol nur bei vollständiger Eintrocknung aus verdünnter HCl unverzichtbar war. Die Konzentration der Salzsäure spielt dabei aber eine große Rolle, denn nach Feldman [327] verflüchtigte sich das Bor aus konzentrierter Salzsäure schon vor der vollständigen Trockne. Ebenfalls fand Feldman, dass ein mehr als zehnfacher Überschuss von Mannitol in Wasser, HNO_3 und HCl für eine 99 %ige Wiederfindung bei Verdampfung bis zur Trockne notwendig sei, und dass Mannitol durch Salpetersäure teilweise zerstört wird.

Aus diesen Ergebnissen wurde abgeleitet, dass ein zehnfacher Überschuss von Mannitol – die dafür benötigte Menge zuvor über Vorversuche abgeschätzt – die ideale Menge für eine vollständige Wiederfindung von Bor ist (was so auch in mehreren Publikationen übernommen wurde [323, 325]). In anderen Arbeiten gibt es aber Hinweise auf Matrixeffekte durch Silicium, die die Wiederfindung deutlich verbessern. Makishima [330] fand eine 80 %ige Wiederfindung von Bor ohne Mannitolzusatz in silikatischen Gesteinen im Gegensatz zu 9 % in den matrixfreien Blindwerten. Da ihm die Reproduzierbarkeit aber nicht gut genug war, setzte er dennoch Mannitol ein und ging nicht weiter auf den Matrixeffekt ein. Einen ähnlichen Effekt beschreibt Mills [331], wo in Aschen und silikatischen Materialien beim Eindampfen einer mannitolfreien Lösung bis auf 0.5 mL Restvolumen Bor vollständig wiedergefunden wurde. Erst beim vollständigen Eintrocknen gehen bis zu 15 % verloren. Mills setzte kein Mannitol ein, sondern wählte den Weg der genauen Prozesskontrolle: Die Verdampfung der Matrix wurde sorgfältig überwacht und bei einem Restvolumen der Lösung von 0.5 mL unterbrochen. Bei diesem Restvolumen war die Matrixentfernung bereits ausreichend (99.9 %).

Wegen der teils widersprüchlichen und als unvollständig erachteten Angaben in der Literatur wurden in dieser Arbeit die Eigenschaften des Mannitol-Bor-Komplexes unter den Bedingungen der Probenpräparation mit dem Matrixevaporationsgerät genauestens untersucht. Insbesondere die verbesserte Retention bei Gegenwart einer Silicium-Matrix wurde überprüft und im Detail studiert.

Teil C - Experimentelles

Kapitel 1: Geräteaufbau zur Matrixverdampfung

Zunächst sollte die apparative Grundlage zur kontaminationsarmen Probenpräparation inklusive Matrixverdampfung geschaffen werden. Dafür wurden bereits vorhandene Geräte und Aufbauten deutlich verändert und den Bedürfnissen für die Si-Analytik angepasst. Eine genauere Beschreibung des Gerätes befindet sich in Teil D dieser Arbeit. Besonderes Augenmerk wurde zunächst, insbesondere bei der Verwendung der TXRF, auf die Vollständigkeit der Silicium-Entfernung im Matrixverdampfungsschritt gelegt.

1.1 Chemikalien und Geräte

Allgemeine Bemerkung: Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich sämtliche Prozentangaben der Säurekonzentrationen in dieser Arbeit auf Volumenprozent. Die Angaben der Volumina wiederum beziehen sich auf die kommerziellen, konzentrierten Säuren mit 65 % (HNO_3) und 40 % (HF). Eine Lösung von 1 % HNO_3 ist somit eine Lösung von 1 Vol.-Prozent 65 %iger Salpetersäure in Wasser.

Alle Lösungen und Proben wurden mit vollentsalztem Wasser hergestellt. Die 65 %ige Salpetersäure und 96 %ige Schwefelsäure in Qualität zur Analyse (*pro analysi*, p. A.) stammt von Merck (Darmstadt), ebenso der Silicium-Standard zur Bestimmung der Restmatrix [Titrisol®, als $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$], die Ascorbinsäure, Oxalsäure und Ammoniumheptamolybdat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (alle p. A.).

Die Absorptionsmessungen zur Bestimmung der Si-Konzentration erfolgten an einem Perkin Elmer Lambda 2 UV/VIS Spektralphotometer (Waltham, MA, USA) in 20 mm Quarz-Küvetten bei 815 nm in Anlehnung an etablierte Verfahren [332-334].

Die Identifizierung der Matrix-Rückstände erfolgte über Röntgenpulverdiffraktometrie an einem Diffraktometer Bruker D8 Discover (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe). Die Proben wurden über einen Bereich von $2\Theta = 8-90^\circ$ gemessen (2 kW, Cu-K α , 1.54106 Å, Messabstand 0.009°, Integrationszeit 0.5 s/Messpunkt).

1.2 Methodik

Die Überlegungen und Arbeiten zur Matrixverdampfung sind in Teil D zu finden. Die Bestimmung vom Restsilicium nach der Matrixverdampfung konnte wegen der hohen Si-Untergrundsignale in der ICP-MS, hervorgerufen durch die Quarz-Fackel, nicht mit dieser Technik durchgeführt werden. Stattdessen wurde nach einer im Hause erprobten Standardarbeitsanweisung für die Bestimmung von Silicium in Stahl und Eisen, in Anlehnung an einen Euronorm-Vorschlag von 1962, photometrisch nach dem Molybdänblauverfahren gearbeitet.

Die Herstellung der Lösungen erfolgte in Quarzkolben. Konzentrierte Schwefelsäurelösung wurde durch Mischen von je 100 mL konz. Schwefelsäure und Wasser hergestellt. Weiterhin wurden 80 g Oxalsäure-Dihydrat in Wasser gelöst und auf 1000 mL aufgefüllt (Oxalsäure-Lösung), 5 g Ammoniumheptamolybdat auf 100 mL Wasser (AHM-Lösung) und 2 g Ascorbinsäure auf 100 mL Wasser (Ascorbinsäure-Lösung) gelöst und aufgefüllt.

Die Matrixverdampfungsrückstände wurden in 10 mL 1 %iger Salpetersäure aufgenommen und Aliquote von 1 mL in 100 mL-Kolben vorgelegt. Es wurden auch Kolben mit Blindwerten und mit einer Kalibrationsreihe aus dem Silicium-Standard vorbereitet. Die Endkonzentrationen der so hergestellten Kalibrationslösungen betrugen 0 - 0.2 - 0.4 - 0.6 - 0.8 - 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$, die Konzentrationen der Probenlösungen befanden sich innerhalb des Kalibrationsbereichs. Die Aliquote wurden mit 100 $\mu\text{L HNO}_3$ angesäuert, auf rund 30 mL mit Wasser aufgefüllt und 10 mL AHM-Lösung zugegeben. Es bildet sich eine Heteropolysäure $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$. Nach 5 min Ruhezeit wurden nacheinander 5 mL konzentrierte Schwefelsäurelösung, 5 mL Oxalsäurelösung und 5 mL Ascorbinsäurelösung zugegeben und der 100 mL-Kolben bis zur Marke aufgefüllt. Die Heteropolysäure wird dabei zu Molybdänblau MoO_2OH reduziert. Nach einer Stunde Ruhezeit zur Ausbildung des Gleichgewichts wurde jede Lösung dreimal gemessen.

In späteren Versuchen wurde der Rückstand auf seine Zusammensetzung hin untersucht, und bei der Optimierung der Säurezusammensetzung der Si-Gehalt des Verdampfungsrückstands nicht mehr mit diesem Verfahren, sondern gravimetrisch bestimmt.

Kapitel 2: PN-ICP-MS und Probenvorbereitung

2.1 Chemikalien und Geräte der Probenvorbereitung

Alle Lösungen und Proben wurden mit hochreinem Wasser aus einer Milli-Q-Anlage (Millipore, Bedford, MA, USA; spezifischer Widerstand 18.2 M Ω cm), zusätzlich mit einer speziellen Filterkartusche für Bor ausgestattet, hergestellt. Salpetersäure p. A. 65 %ig und Flusssäure p. A. 40 %ig stammen von Merck und wurden im Hause in einer Subboiling-Anlage weiter aufgereinigt. Sämtliche Probenpräparation und Aufbewahrung von Lösungen erfolgte in Gefäßen aus PFA (Savillex, Minnetonka, MN, USA). Multielementstandards für die ICP-MS-Analytik wurden aus ICP-Monoelementstandardlösungen selbst hergestellt.

Standards von Ag, Al, As, B, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, K, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Pr, Si, Sr, Ti, Tl, Y und Zn stammen von Merck (Merck Certipur®). Standards für Mo und W wurden von Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA) bezogen.

Bor für die Wiederfindungsversuche wurde als Borsäure vom VEB Laborchemie Apolda (Apolda) eingesetzt. Mannitol "zur Borsäurebestimmung" mit geringerem Bor-Gehalt stammt von Merck.

Sterile Messröhrchen aus Polypropylen (PP) mit 15 mL Fassungsvermögen wurden von Greiner Bio One (Kremsmünster, Österreich) bezogen. Luftfilter für die Aufschlussgefäße stammen von neoLab (Heidelberg) und hatten eine PTFE-Membran mit 0.2 μ m Porengröße. Es wurden Filter mit 17 und 25 mm Durchmesser benutzt. Zur Unterdruckerzeugung während der Matrixverdampfung wurde eine PTFE-Membranpumpe KNF Laboport N.820.3FT.18 (KNF Neuberger, Freiburg) verwendet.

2.2 Standards

Mit der in Teil E - Kapitel 1 beschriebenen Vorgehensweise wurden mehrere Standardlösungen zur Aufstockung oder für Wiederfindungsversuche hergestellt. Wie oben beschrieben änderte sich im Laufe der Optimierung des Verfahrens die Elementzusam-

mensetzung der Standards im Detail, im etablierten Verfahren wurde folgender Satz von Standards verwendet:

In einen 50 mL PFA-Kolben wurden 1 mL von jedem der kommerziellen ICP-MS-Standards mit Ausnahme von Calcium zugefügt und bis zur Marke mit 1 % HNO_3 /0.5 % HF aufgefüllt. Für Calcium wurde ein gesonderter Standard ohne HF-Zugabe hergestellt, da die so entstandene 20 mg L^{-1} -Lösung nahe der maximalen Löslichkeit von CaF_2 liegen würde. Je 0.5 mL dieser Lösungen wurden auf gleiche Art in einem 50 mL-PFA-Kolben auf 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ verdünnt. Diese Standards dienen der Zugabe für höher konzentrierte Proben (s. Teil E - 1.4). Aus beiden Lösungen wurde ein gemeinsamer 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ -Standard mit allen interessierenden Elementen hergestellt, indem je 5 mL der Standards in einen 100 mL-PFA-Kolben vorgelegt wurden und bis zur Marke mit der verdünnten Säure aufgefüllt wurde.

Zur Signalkorrektur wurde ein interner Standard verwendet (vgl. Teil D - 2.2). Dies war eine Lösung von 800 $\mu\text{g L}^{-1}$ Be, Y, Pr, Lu in 1 % HNO_3 /0.5 % HF (v/v), die entsprechend so zu der Probe hinzugefügt wurde, dass die Endkonzentration in der Messlösung 8 $\mu\text{g L}^{-1}$ betrug. Sie wurde analog zum Standard aus einer 20 mg L^{-1} -Stammlösung hergestellt, indem 2 mL der Stammlösung in einem 50 mL-PFA-Kolben aufgefüllt wurden.

Weiterhin wurde zur Auswahl der internen Standards eine hausinterne, aus ICP-MS-Standardlösungen von Merck selbst hergestellte Standard-Mischung "na-mix" aus 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, Pb, Pd, Pr, Rb, Re, Sc, Se, Sm, Sr, Tb, Te, Th, Tl, Tm, U, V, Y, Yb und Zn in 1 %iger (v) HNO_3 verwendet.

2.3 Messungen am Element XR

Gemessen wurde an einem Element XR ICP-SFMS von Thermo Fisher Scientific (Dreieich) mit einem PFA-Mikrozerstäuber von AHF (AHF Analysentechnik Tübingen), der bei einer Flussrate von 100 $\mu\text{L min}^{-1}$ selbstansaugend betrieben wurde. Die Sprühkammer war ebenfalls aus PFA, als Injektorrohr wurde ein weitestgehend HF-resistentes Saphirrohr verwendet. Sampler- und Skimmer-Konen waren aus Nickel.

Um ein hohes Maß an Signalstabilität bei geringer Säurebelastung zu gewährleisten, waren in der Regel alle gemessenen Lösungen mit 1 % HNO_3 und 0.5 % HF angesäuert. Ausnahmen sind entsprechend gekennzeichnet.

Das Gerät wurde täglich vor Beginn der Messreihen getunt. Gerätetuning erfolgte mittels einer speziellen Tune-Lösung mit je 1 ng mL^{-1} B, Ba, Ce, Co, Ga, In, Li, Lu, Na, Rh, Sc, Tl, U, Y in 1 %iger HNO_3 , die somit Isotopenmassen des gesamten Messbereichs abdeckte. Zunächst erfolgte die Einstellung der Fackel-Position und der Gasflüsse auf die maximale Empfindlichkeit und Signalstabilität des ^{115}In -Isotops. Eine höhere Signalstabilität ist dabei der absolut höchsten Empfindlichkeit vorzuziehen. Anschließend wurde in mittlerer und hoher Auflösung ($R = 4000$ und 10000) auf Auflösungsvermögen getunt, indem die Spannung an den Ionenoptiken eingestellt wurde. Es folgte eine Massenkalkulation, in der größere Unterschiede im Ansprechverhalten des Massenspektrometers korrigiert wurden. Diese entstehen beispielsweise durch Änderungen der Raumtemperatur und Vibrationen. Anschließend erfolgte eine Anpassung des Kalibrationsfaktors zwischen analog- und counting-Modus des Detektors. Abschließend wurde noch ein Feintuning der Massenkalkulation ("mass offset" in der Methode) mit einem 20 ng mL^{-1} -Standard aller in den Probenlösungen enthaltenen Elemente durchgeführt.

Jede Messreihe bestand aus den betreffenden Proben, der Kalibration, Methodenblindwerten, Säureblindwerten (SBW) und reinem, frisch hergestelltem Milli-Q-Wasser. Zwischen zwei Proben wurde 90 s (Messung "per Hand") oder 120 s (Autosamplerbetrieb, wegen des längeren Weges der Lösungen durch die Ansaugschläuche) gespült, indem reine Spülsäure angesaugt wurde, die in Konzentration und Zusammensetzung den Messlösungen entsprach. Das Milli-Q-Wasser wurde zu Beginn und am Ende gemessen, um eine eventuelle Zunahme des Geräteblindwertes während der Messung aufzuzeichnen und die Reinheit des Wassers zu kontrollieren. Säureblindwerte waren mehrere Replikate angesäuerten Wassers mit zugegebenem internen Standard, die im Laufe der Messung immer wieder gemessen wurden. Angesäuert wurde dabei mit genau der Säurecharge, die auch für die Probenpräparation verwendet wurde.

2.4 Isotope, Interferenzen und Auflösungen

Die durch das Plasmagas und Lösungsmittel hervorgerufenen Interferenzen sind gut bekannt und katalogisiert. Die durch das Probenmatrixelement, in unserem Fall Silicium, hervorgerufenen Interferenzen sind ebenfalls grundsätzlich gut katalogisiert, da Silicium als üblicher Bestandteil von Fackel und Injektorrohr auch bei nicht Si-haltigen Proben relevante Störungen bildet. Trotzdem musste für jedes zu messende Element die Interferenzfreiheit in aufdotierten und Blindwert-Lösungen sorgfältig überprüft und die richtige Auflösung ermittelt werden, da die tatsächliche Relevanz der katalogisierten Interferenzen von vielen Faktoren wie Probenbestandteilen, Konzentrationsverhältnissen und Plasmatemperatur abhängt. Dies wurde durch Vergleich mehrerer Isotope der Analyte in Standardadditionen, der Messung von Einzelelementstandards, Wiederfindungsversuche und durch sorgfältige Kontrolle der Spektren überprüft.

2.5 Auswahl der internen Standards

Eine repräsentative Probe aus Feedstock-Silicium wurde aufgelöst und mit dem Multi-elementstandard für die Standardaddition aufgestockt, um das Auftreten möglicher Interferenzen durch Matrixbestandteile und Analyten zu provozieren. Diese Lösung wurde gegen einen hausinternen Standard mit einer Vielzahl von Elementen (na-Mix) gemessen. Berechnet wurde das Signalverhältnis der einzelnen Isotope zwischen na-Mix und der aufgestockten Silicium-Lösung sowie zwischen der Si-Lösung und dem Blindwert.

2.6 Blindwertreduzierung durch Reinigung der Messröhrchen

Die Messröhrchen sind die einzigen Gefäße aus anderem Material als PFA, mit denen die Probe(nlösung) in Kontakt kommt. Eine Eindiffusion von Verunreinigungen aus Gefäßwänden ist deshalb in diesem Zeitraum am wahrscheinlichsten. Optimalerweise sollten die Lösungen erst kurz vor dem Messen vorbereitet werden. Die Kontaminationsgefahr ist durch geeignete Maßnahmen bestmöglich zu reduzieren. Untersuchungen

zur Diffusion von Verunreinigungen aus PP-Röhrchen wurden von Rodushkin et al. durchgeführt [335]. Eine an ihren Vorschlag angelehnte Reinigungsprozedur wurde geprüft.

Es wurden jeweils sieben Messröhrchen mit 10 mL angesäuerten Wassers (1 % HNO_3 /0.5 % HF) mit internem Standard gefüllt, die auf drei Wegen vorbehandelt wurden.

- Keine Vorbehandlung. Verwendung wie geliefert.
- Reinigungsprozedur: 5× mit Milli-Q-Wasser ausspülen, randvoll mit 5 %/5 % v/v HNO_3 /HF füllen und eine Woche stehen lassen, anschließend wieder 5× mit Milli-Q-Wasser ausspülen.
- Reinigung wie oben, vor Gebrauch aber in einem handelsüblichen (nicht metallfreien) Trockenschrank bei 50 °C trocknen.

Das angesäuerte Wasser wurde 72 h in den Messröhrchen gelagert und danach gemessen.

2.7 Blindwerte in Abhängigkeit der Abdampfzeit

Die Abdampfung der Silicium-Matrix kann auch bei niedrigerer Temperatur stattfinden. Sie kann bei 80 °C beispielsweise innerhalb von 18 h bequem über Nacht erfolgen, eventuell mit weiteren Vorteilen bezüglich der Coevaporation anderer flüchtiger Analyte. Um die Praktikabilität dieser Methodik hinsichtlich des Blindwerteintrags zu überprüfen, wurden 12× 10 mL fertige Messlösungen (1 % HNO_3 , 0.5 % HF und IS) je 5 und 18 h in den Graphitblock eingespannt und ohne Heizen dem Luftstrom der Vakuumpumpe ausgesetzt.

2.8 Erhöhung der Messempfindlichkeit durch Desolvatisierung

Ob die Desolvatisierung des Probenaaerosols nach Teil B - 4.2 in unserem Fall eine deutliche Verbesserung der Empfindlichkeit ermöglicht, wurde mit einem Apex HF Membrandesolvatisierungssystem (ESI Elemental Service & Instruments GmbH,

Mainz) überprüft. Dieses System ist flusssäureresistent und arbeitet wie folgt: Die Probe wird über einen "herkömmlichen" PFA-Zerstäuber ($100 \mu\text{L min}^{-1}$) angesaugt und in eine beheizte (120°C) Zyklonsprühkammer zerstäubt, wo die Lösung verdampft. Das Aerosol wird dann durch eine gekühlte (2°C) Kondensationsspirale geleitet, wo überschüssiges Wasser kondensieren kann. Dieses wird verworfen. Das nunmehr fast trockene Aerosol wird, falls gewünscht, mit Stickstoff vermischt und ins ICP geleitet. Die Stickstoffzufuhr kann nur über den Vordruck und eine Stellschraube am Gerät geregelt werden und soll die Oxidbildung verringern [336] und die Signalintensität verbessern [313].

Beim Vergleich zwischen dem Apex-System und dem klassischen Betrieb mit Zerstäuber und PFA-Sprühkammer wurden stets die gleichen Lösungen und Messsequenzen verwendet. Bei jeder Parameteränderung wurden die Gasflüsse neu auf maximale Empfindlichkeit von ^{115}In getunt.

2.8.1 Auswaschversuche mit Bor

Es wurde das Auswaschverhalten des Apex-Systems gegenüber der klassischen Sprühkammer verglichen, indem ein Standard von 100 ng mL^{-1} Bor angesaugt wurde, bis das Signal stabil war, und der Signalabfall innerhalb von 15 min bei der Aspiration von Milli-Q-Wasser oder 1 %iger HNO_3 gemessen. Dabei wurde eine verkürzte Messmethode benutzt und innerhalb der 15 min 250 Datenpunkte von ^{10}B und ^{11}B in niedriger und mittlerer Auflösung registriert. Es wurde kein Stickstoff zugegeben.

2.8.2 Vergleich von Signalintensitäten, Oxidraten und Untergrund

Die Messung der Signalintensitäten und Oxidraten wurde nach dem Tuning aufgenommen, indem eine mit Cu, Ce und U angereicherte Si-haltige Probenlösung mit der Tuning-Methode gemessen wurde. Die gemittelten Oxidraten werden direkt vom Tuningprogramm ausgegeben, die Mittelwertbildung erfolgte während rund 60 s Messzeit. Als Intensität für ^{115}In wurde das Maximum des Signals (und nicht das integrierte Sig-

nal) abgelesen. Für diese Versuche wurden auch verschiedene Einstellungen des Stickstoff-Flusses am Apex ausprobiert.

Die Änderung des Si-Signals bei Verwendung der unterschiedlichen Probeneinlasssysteme wurde mit der Messung der Isotope ^{29}Si und ^{30}Si verfolgt.

2.8.3 Signalverstärkung bei Verwendung des Apex

Die Untersuchungen zur Veränderung der Signalintensitäten wurden mit einer Probenlösung durchgeführt, die relativ viel Si-Matrix nach der Evaporation enthielt. Diese Lösung wurde mit einem Multielementstandard aufgestockt, so dass die Endkonzentration der Analyte ca. 10 ng mL^{-1} betrug. Diese Lösung wurde mit dem klassischen PFA- und dem Apex-System ohne Stickstoffzusatz gemessen.

Zum Vergleich der Signalverstärkung des Untergrundes wurden entsprechende Blindwerte gemessen und über Standardadditionen quantifiziert.

Kapitel 3: Anwendung und Validierung

3.1 Probenpräparation für Silicium-Proben

Im Rahmen dieser Arbeit wurden umfangreiche Versuche zur Optimierung der Probenpräparation durchgeführt. Die daraus entstandene Arbeitsvorschrift ist im Detail im Teil E - Kapitel 1 dargelegt.

Die Methode wurde dabei im Lauf der Zeit aufgrund neuer Ergebnisse und Beobachtungen immer wieder angepasst. Insbesondere hervorzuheben sind Änderungen in der Liste der zu untersuchenden Elemente, die nach einer Evaluation der Bedürfnisse sämtlicher Industriepartner durchgeführt wurde. Einige Schlüsselversuche wurden noch vor Änderung der Elementliste durchgeführt, beispielsweise ein Laborvergleich (Abschnitt 3.6). Weggefallen sind dabei Ag, Ba, Bi, Cd, Li, Pb und Sr als Analyten, dafür sind Ge und W hinzugekommen.

Ebenfalls verändert wurde die Standardaddition, die von einer Verdünnung des Rückstands auf insgesamt 25 mL (mit Messung von einer Probenlösung ohne Addition und drei aufgestockten Probenlösungen durch Herstellung von 5 mL Messlösung aus 1 mL Aliquoten) zu einer Verdünnung auf 30 mL mit Doppelbestimmung der nicht aufgestockten Probe geändert wurde.

Die Änderungen sind jedoch insgesamt relativ gering, daher haben auch die Ergebnisse der mit älteren Versionen der Methode durchgeführten Experimente nach wie vor Gültigkeit. Bestimmungsgrenzen und Wiederfindungsraten wurden im Laufe der Entwicklung wiederholt bestimmt.

3.2 Wiederfindung besonders flüchtiger Analyte

Für die Bor-Wiederfindungsversuche wurde eine Lösung von 114.4 mg Borsäure (VEB Laborchemie Apolda) in 100 mL Wasser hergestellt, entsprechend 20 µg Bor in 100 µL dieser Lösung, und zwei Lösungen von Mannitol (zur Borsäurebestimmung, Merck) von 337 und 3370 mg in 100 mL Wasser, entsprechend einem molaren Mannitol: Bor-Verhältnis von 1:1 und 10:1 bei Zugabe von 100 µL der Mannitol-Lösungen.

Auf gleiche Art wurde eine Ammoniumnitrat-Stammlösung (15.4 g L^{-1}) aus kristallinem Ammoniumnitrat zur Analyse (Merck) hergestellt.

3.2.1 Bor-Wiederfindung ohne Matrix

Zunächst wurden Versuche mit reinen Säuren oder Säuremischungen durchgeführt. Um die Notwendigkeit der Mannitolzugabe zu überprüfen, wurden verschiedene molare Verhältnisse von Mannitol und Bor in 6 mL 2:1 HF:HNO₃ zugegeben und 72 h stehen gelassen, bei 150 °C abgedampft und bestimmt. Es wurde eine Doppelbestimmung jedes Verhältnisses von Mannitol: Bor 0:1 bis 10:1 durchgeführt.

3.2.2 Stabilität in Säuren

Die Stabilität des Mannitols in Säuren wurde überprüft, indem 100 µL der Bor- und 200 µL der verdünnten Mannitol-Lösung (Mannitol: Bor-Verhältnis 2:1) für 72 h in Fluss- und Salpetersäure unterschiedlicher Konzentration aufbewahrt und bei 150 °C abgedampft wurde. Die Säuren wurden konzentriert oder als 1:1, 1:3 und 1:9-Verdünnungen mit Wasser eingesetzt.

3.2.3 Hitzebeständigkeit des Bor-Mannitol-Komplexes

Ein besonderes Augenmerk musste auf die Hitzebeständigkeit des Bor-Mannitol-Komplexes nach der Eintrocknung gelegt werden, da der Zeitpunkt der vollständigen Trockne nicht exakt kontrolliert werden konnte. Hierbei wurden 100 µL der Borsäure-Lösung (20 µg Bor) und 200 µL der verdünnten Mannitol-Lösung (Mannitol: Bor-Verhältnis 2:1) in 4 mL HF und 3 mL HNO₃ gelöst und sofort über Nacht bei 100 °C eingedampft, eine Temperatur, bei der die Verdampfungsgefäße aufgrund ihrer thermischen Expansion gerade noch aus dem Graphitblock entnommen werden konnten. Es wurden jeweils zwei Gefäße nach 15, 17.5, 20 und 22.5 h entnommen und die Wiederfindung bestimmt. Trockne wurde bereits nach ca. 12 h erreicht.

3.2.4 Verhalten in synthetischer Si-Matrix

Aufgrund der Funde von Makishima et al. [330] wurde nun mit schrittweiser Zugabe von Silicium-Matrix gearbeitet. Zunächst wurde Silicium in geringen Mengen als Standardlösung [Merck Certipur®, als $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$] in molaren Verhältnissen von 0:1, 5:1, 10:1 und 25:1 Si:B zugegeben. Jeweils eine Reihe Proben wurde mit, eine ohne Zugabe von 1:1 Mannitol: Bor hergestellt. Die Lösungen in 4 mL HF, 2 mL HNO_3 wurden sofort bei 150 °C abgedampft.

3.2.5 B, As und Ge in realen Si-Proben

Die Versuche mit realen Silicium:Analyt-Verhältnissen sollten nun auch Arsen und Germanium einschließen, die ebenso wie Bor flüchtige Fluoridverbindungen bilden. Sie fanden statt, indem 20 g monokristallines Silicium in einem großen PFA-Gefäß in 170 mL HF und 90 mL HNO_3 aufgelöst wurden. Die Lösung wurde gut geschüttelt und jeweils 6 mL, durch die Volumenabnahme beim Auflösen entsprechend 0.5 g Si absolut, auf 15 mL-Abdampfgefäße verteilt. Das Material war niedrig dotiert und enthielt rund 30 ng g⁻¹ Bor und <5 ng g⁻¹ Ge und As. Wenn Lösungen aufdotiert wurden, geschah dies durch Zugabe von aus ICP-MS-Standardlösungen (Merck) selbst hergestellten Einzelelementstandardlösungen dergestalt, dass die zugegebene Menge einem Feststoffgehalt des Analyten von 5 mg g⁻¹ gleichkam, was zwar hohen, aber realistischen Gehalten entsprach (100 µL einer 25 mg mL⁻¹ Lösung). Durch diese Zugaben waren die *a priori* vorhandenen Grundgehalte der Analyte im Silicium vernachlässigbar. Matrixfreie Proben wurden hergestellt, indem 4 mL HF und 2 mL HNO_3 vermischt wurden.

Es wurden entsprechende Mannitol-Standards hergestellt, um molare Verhältnisse von Mannitol:Analyt = 1:1, 2:1, 10:1, 50:1 (Bor) sowie 1:1 und 10:1 (Ge und As) durch Zugaben von 100 µL dieser Lösungen zu erhalten.

3.2.6 Verhalten von zugegebenem Bor-Spike und nativem Bor

Um zu prüfen, ob sich natives, in Silicium vorhandenes Bor anders verhält als die Borsäure, die für die Spike-Versuche zugegeben wurde, wurde in einer Dreifachbestimmung Feedstock-Silicium mit ca. 4.5 mg g^{-1} Bor ohne jegliche Zugabe von Additiven, mit Zugabe von Mannitol, und mit Zugabe von Mannitol sowie $3.99 \text{ } \mu\text{g}$ Bor als Borsäure aufgelöst und bei $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ abgedampft und analysiert. Die Menge an Mannitol betrug dabei pro Zugabe $361 \text{ } \mu\text{g}$, entsprechend einem molaren Mannitol: Bor-Verhältnis von 4.81 für reines Si und 2.55 für Si mit Spike.

3.2.7 Chemische Bindungsform des Bors

Die chemische Natur des Rückstands bei hohen Bor-Anteilen wurde untersucht, indem 8 g Si in einem großen Gefäß aufgelöst wurden und die Lösung auf acht Gefäße aufgeteilt wurde. In diese wurden in einer Doppelbestimmung 1, 5, 10 und 20 % des Stoffmengenanteils an Borsäure (22, 110, 220 und 440 mg) zugegeben, die Lösung bei $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ abgedampft und der Rückstand mittels Röntgendiffraktometrie untersucht.

3.2.8 Wiederfindungsversuch mit Zugabe von Ammonium

Das Experiment zur Wiederfindung aus matrixfreien, säurehaltigen Lösungen wurde unter der Zugabe von Ammoniumnitrat statt Mannitol wiederholt, um den Einfluss des Ammoniums zu untersuchen. Es wurden $100 \text{ } \mu\text{L}$ der Borlösung ($20 \text{ } \mu\text{g}$ Bor absolut) zu 4 mL HF und 2 mL HNO_3 zugegeben. Dazu wurden 50 oder $200 \text{ } \mu\text{L}$ der Ammoniumnitrat-Lösung, entsprechend einem 5- bzw. 20-fachen molaren Überschuss zugegeben und die Lösung 72 h lang stehen gelassen und anschließend bei $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ abgedampft.

3.3 Wiederfindung

Die Wiederfindung wurde bestimmt, indem analog zu Kapitel 3.2 6 g einer gebeizten Feedstock-Si-Probe in 51 mL HF und 27 mL HNO_3 gelöst und die Lösung gleichmäßig

auf sechs Aufschlussgefäße aufgeteilt wurde. Bei drei Gefäßen erfolgte keine Zugabe, in die anderen wurden je 15 μL eines 20 mg L^{-1} Multielementstandards zugegeben. Das entsprach einer Endkonzentration der Elemente in der fertigen Messlösung von 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Die Kalibration erfolgte mit einer Standardaddition bei jeder einzelnen Probe mit Additionen von 1, 4 und 20 $\mu\text{g L}^{-1}$. Die Gehalte der jeweils drei Gefäße wurden gemittelt und die Differenz der Gehalte mit der Zugabe verglichen. Die Wiederfindung von Bor wurde nicht neu bestimmt.

3.4 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die grundlegende Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden nach der Norm DIN 32645 [110] mit der Leerwertmethode durchgeführt, indem eine ganze Aufschlussreihe von 12 Einzelproben entsprechend den Methodenblindwerten nur mit Säure, ohne Silicium-Zusatz präpariert wurde. Alle Zugaben und alles Probenhandling erfolgte dabei wie bei realen Aufschlüssen. Kalibriert wurde über externe Standards.

Darüber hinaus wurden bei jeder Aufschlussreihe von neun Si-Proben drei Blindwerte präpariert, aus denen die Bestimmungsgrenzen jeder Aufschlussreihe für sich ermittelt wurden, da die Bestimmungsgrenzen von den tatsächlichen Gegebenheiten wie beispielsweise der Säurecharge oder der Tagesluftqualität abhängig sind und in gewissen Grenzen Schwankungen unterliegen können.

3.5 Laborvergleiche von synthetischen Lösungen

Von einem unabhängigen Labor wurden zwei synthetische Aufschlusslösungen mit "unbekannten" Gehalten an B, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Na, Ni, P, Ti und Zn hergestellt und dem Fraunhofer Center für Silizium-Photovoltaik CSP, einem Institutspartner des Projekts, und mir zur Analyse gegeben. Eine dieser Lösungen enthielt Silicium in einer Konzentration von 100 mg L^{-1} . Beide Lösungen wurden analysiert und erst nach Abgabe der Ergebnisse diese mit den "wahren Gehalten" verglichen.

3.6 Laborvergleiche von realen Si-Proben

Zwei verschiedene Silicium-Feedstock-Materialien A und B wurden von einem Industriepartner zur Verfügung gestellt, zugeschnitten und an die beteiligten Labore versandt. Vom Fraunhofer CSP und mir wurde jeweils eine Dreifachbestimmung mit ICP-MS durchgeführt, das Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) erhielt jeweils zwei Proben zur Bestrahlung für die NAA. Vom Material A erhielten alle Institute Teilproben einer einzelnen, größeren Si-Probe (eines sogenannten "Chunks"), von Material B erhielten BAM und HZB Teilproben desselben Chunks, das CSP eines anderen.

Die 1.3–1.5 g schweren Proben wurden nicht mit dem endgültigen Verfahren analysiert. Unterschiede sind in der Analytliste und der Arbeitsprozedur zu finden, wo nicht auf 30 mL Gesamtvolumen und zwei unabhängigen Nullzugaben verdünnt wurde, sondern 25 mL bzw. einer Nullzugabe. Die Materialien enthielten relativ viel Bor und Phosphor, daher wurden die Standardadditions-Zugaben von B und P unabhängig von den anderen Elementen durchgeführt. Phosphor wurde zu einer Endkonzentration in der Messlösung von 200, 400 und 600 ng g⁻¹ in beiden Materialien zugegeben, Bor auf eine Endkonzentration von 200, 400 und 600 ng g⁻¹ in Material A und 20, 40, 60 ng g⁻¹ in Material B eingestellt. Alle anderen Elemente hatten Endkonzentrationen von 0.2, 0.4 und 0.6 ng g⁻¹ in den Lösungen beider Proben.

3.6.1 NAA-Messungen

Die Neutronenaktivierungsanalyse wurde mittels der sogenannten k_0 -Standardisierung durchgeführt, bei der Kenntnisse über den Neutronenfluss und die Bestrahlung einer Vergleichsprobe nötig sind. Nach De Corte et al. [337] wurde dafür eine eingetrocknete Lösung von Au und Zr verwendet. Die Messungen und Auswertungen wurden durch einen Kollegen aus dem Fachbereich Prozessanalytik durchgeführt.

Jeweils zwei Proben jedes Silicium-Materials mit einer Masse von ca. 2.5 g (Material A) und 1 g (Material B) wurden untersucht. Jede Probe wurde zusammen mit einem Zr- und einem Au-Standard bestrahlt. Dafür wurden 4× rund 55 mg, die exakte Masse wurde gravimetrisch bestimmt, einer 1 %igen Zr-Lösung (NIST 3169) über 24 h bei 50 °C in Quarzampullen getrocknet und die Ampullen anschließend eingeschmolzen.

Eine 981 mg L⁻¹ Au-Lösung (PlasmaCAL, SCP Science, Champlain, NY, USA) wurde 100-fach verdünnt und auf gleiche Art wie die Zr-Lösungen verarbeitet.

Die Proben wurden in Aluminium-Kapseln mit zwei getrennten Böden eingebracht und in jeden Boden jeweils zwei Proben mit je zwei Zr- und Au-Lösungen platziert. Die verbliebenen Zwischenräume der Kapseln wurden mit leeren Quarzampullen gefüllt, um ein Verrutschen der Proben zu verhindern.

Die Bestrahlung erfolgte im BER II-Reaktor des Helmholtz-Zentrums Berlin für Materialien und Energie (HZB) in der DBVK (Drehbare Bestrahlungsvorrichtung im Kern), wo der höchste Neutronenfluss erzielt wurde. Der Fluss thermischer Neutronen beträgt dort ca. $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und derjenige epithermischer Neutronen $9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Die Bestrahlungsdauer betrug 112 h, die Abklingzeit zwei Tage. Die Proben wurden anschließend mit 25 %iger HF geätzt, der Gewichtsverlust betrug ca. 5 %. Gespült wurde mit Reinstwasser, Ethanol und Aceton in dieser Reihenfolge. Ein Detektor aus hochreinem Germanium, gekoppelt an ein Canberra-Gammaspektrometer (Canberra, Meriden, CT, USA), wurde zur Gammastrahlenmessung eingesetzt. Die Spektren wurden mit der Software Canberra Genie aufgenommen.

Die Proben und Standards wurden in 13 cm Abstand zum Detektor gemessen, die Proben 16 h lang und die Standards in 30 min. Die Proben konnten so nur an verschiedenen Tagen gemessen werden, wodurch sehr unterschiedliche effektive Abklingzeiten resultierten. Daher unterschieden sich die Bestimmungsgrenzen für einige Nuklide von Probe zu Probe beträchtlich. Eine zweite Messreihe erfolgte eine Woche später, wobei die Proben 48 h lang gemessen wurden. Die Konzentrationsbestimmung und Unsicherheitsberechnung erfolgte mit der Software Kayzero für Windows (k0 Ware, Heerlen, Niederlande).

Kapitel 4: Totalreflexion-Röntgenfluoreszenz

Die Messungen erfolgten an einer Atomika FEI TXRF 8030C (Atomika, Oberschleißheim) mit einem (eigentlichen) analytischen Bereich für die Elemente von Titan bis Uran. Elemente niedrigerer Atommasse wurden dennoch orientierend mitgemessen. Je nach Versuch wurden unterschiedliche Elemente ausgewertet, in der Regel P, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn sowie Y, Pr und Lu im Falle von Lösungen mit den internen Standards der ICP-MS. Durch die Aufnahme der kompletten Spektren waren aber alle Elemente theoretisch zugänglich. Die Probenpräparation fand wegen der zu erwartenden Restmengen HF auf Saphirträgern statt. Die Tropfen wurden in einer Laminarflowbox bei 80 °C unter einer Infrarotlampe eingetrocknet.

4.1 Orientierende Messung von typischen ICP-MS-Proben

Als orientierende Messung hinsichtlich der zu erwartenden Signalintensitäten wurde eine "typische" Probe aus Versuchen mit ICP-MS mit Analytgehalten um 1 ng mL⁻¹ gemessen, nämlich die am stärksten aufgestockte Si-Probe aus dem Laborvergleich zwischen BAM und CSP (vgl. Abschnitt 3.6) mit dem nativen Analytgehalt und 0.6 ng mL⁻¹ Standardaddition. Von dieser Lösung wurden jeweils 10 und 100 µL auf einen Träger aufgetropft. Weitere Tropfen dieser Lösung wurden gemessen, nachdem die Lösung zuvor ca. 100-fach aufkonzentriert wurde. Dabei wurden 1 mL der Probenlösung in einem PFA-Gefäß langsam auf einer Heizplatte offen bei ca. 80 °C auf ein Restvolumen von etwas über 10 µl eingengt und 10 µl dieser Lösung gemessen.

4.2 Messung von synthetischen Standardlösungen

Die TXRF wurde auch zur Bestimmung der Gehalte der Standard-Ringversuchlösungen zwischen BAM und CSP eingesetzt (vgl. Abschnitt 3.5). Es wurden jeweils 10 µl der unverdünnten Lösungen aufgetragen. Als Referenzwert zur Quantifizierung wurde an dieser Stelle noch kein weiteres Element als Standard hinzugegeben, sondern der Nickel-Gehalt als bekannt angenommen und auf diesen normiert.

4.3 Messung von NIST SRM 57b mit unterschiedlicher Auftragung des IS

Bei der Messung von NIST SRM 57b wurden zwei interne Standards benutzt, die unterschiedlich aufgebracht wurden. Yttrium wurde analog der ICP-MS-Probenvorbereitung vor dem Aufschluss der Säure zugegeben und durchlief so alle Prozessschritte. Außerdem war es nach der Matrixverdampfung und bei der Auftragung der Tropfen homogen in der Lösung verteilt.

Zusätzlich wurde ein gesonderter Ansatz eines standardmäßig in der TXRF als IS eingesetzten Elements, Gallium, vorbereitet. Auf die Probenträger wurden zunächst 10 μL 1 mg L^{-1} Ga-Standard aufgegeben, die Lösung getrocknet und anschließend auf den trockenen Rückstand der NIST SRM 57b-Aufschluss aufgetropft und eingetrocknet.

Die Probenlösung wurde hergestellt, indem $3 \times$ ca. 50 mg NIST SRM 57b in 7 mL-PFA-Gefäßen unter Zugabe von 0.5 mL des 800 ng mL^{-1} -IS der ICP-MS in 950 μL HF und 475 μL HNO_3 aufgelöst wurden. Diese Lösung wurde bei 150 °C eingedampft. Jeweils kurz vor der Trockne wurden 100 μL HNO_3 und 50 μL HF zugegeben, um eine vollständige Matrixentfernung zu erreichen. Der Rückstand wurde in 100 μL HNO_3 und 50 μL HF gelöst und auf 1000 μL mit Wasser aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden fünf Tropfen-Replikate à 10 μL aufgetragen und gemessen.

4.4 Alternative interne Standards Sc und Se

Die internen Standards hoher Ordnungszahl der ICP-MS erwiesen sich im Laufe der Messungen aufgrund ihrer zahlreichen Signale als nachteilig in der TXRF. Eine theoretisch gute Alternative waren Scandium und Selen. Sie wurden auf ihre Eignung hin überprüft, indem Standards von ihnen hergestellt und einer simulierten Si-Verdampfungsprozedur unterzogen wurden.

Es wurden 400 ng mL^{-1} Standards von Sc und Se hergestellt. Von diesen wurden jeweils $4 \times$ 200 μL entnommen und in 15 mL-PFA-Gefäße gegeben. Dazu wurden 3 ml HF und 2 ml HNO_3 gegeben und über Nacht stehen gelassen. Zwei Blindwerte

wurden ebenfalls vorbereitet. Am nächsten Tag wurden die Proben bei 150 °C eingedampft.

Jeweils zwei Proben und ein Blindwert wurden direkt nach dem Eindampfen zur Trockne zusätzlich noch 90 min bei 175 °C offen auf der Heizplatte geheizt, bevor der Rückstand aufgenommen wurde. Zur Aufnahme des Rückstands wurden 100 µL HNO₃ und 900 µL H₂O zugegeben.

Weiterhin wurden Standards gleicher Konzentration ohne die Verdampfungsprozedur hergestellt, um die Zugabe des internen Standards nach der Verdampfung zu simulieren, daher Lösungen mit 200 µL des Standards, 100 µL HNO₃ und 800 µL H₂O.

Zur Kalibrierung wurde ein Ga-Standard der gleichen Konzentration wie die erwartete Sc-/Se-Konzentration (80 ng mL⁻¹ in der Messlösung) verwendet.

4.5 Wiederfindungsversuch mit Se als internem Standard

Die Wiederfindungsversuche fanden analog denen der ICP-MS (vgl. Abschnitt 3.3) mit realen, homogenisierten Proben statt. Es wurden 9 g Feedstock-Silicium aufgelöst, die eingesetzte Säuremenge entsprach dabei in Anlehnung an eine vollständigere Matrixevaporation (vgl. Teil D - 1.3 und Teil E - Kapitel 2) 8.33 mL HF und 5 mL HNO₃ je Gramm Si. Die Lösung wurde gut geschüttelt und gleichmäßig auf neun 15-mL-PFA-Gefäße aufgeteilt. Drei Blindwerte wurden ebenfalls vorbereitet. In drei Gefäße wurde nichts, in drei weitere 20 µL des 20 µg mL⁻¹-ICP-MS-Multielementstandards und in die anderen drei 40 µL des Standards zugegeben. Jede Lösung wurde 2× aufgetragen (10 µL) und jede Auftragung 2× gemessen.

Kapitel 5: Glimmentladungs-Massenspektrometrie

Die GD-MS-Messungen wurden an einem Element GD Sektorfeld-MS von Thermo Fisher Scientific (Bremen) durchgeführt. Dieses Gerät ist auf der Seite des Analysators weitestgehend baugleich mit dem Element XR, besitzt aber eine Glimmentladungsquelle nach Grimm als Ionenquelle. Das vorhandene Instrument wurde auch für die Analyse anderer Matrices als Si benutzt. Die Extraktionslinse wurde vor jeder Messkampagne ausgetauscht. Konus und „flow tube“, d.h. das Innere des Anodenrohrs, bestanden aus Graphit. Sie wurden bei deutlich sichtbaren Matrixablagerungen ausgetauscht und gereinigt, in der Regel die flow tube jeden Tag und der Konus 2–3× am Tag. Als Probenhalterung wurde ein Gestell für glatte Proben mit einem Öffnungsdurchmesser zur Entladungsquelle von 18 mm verwendet, woraus Brennflecke von 8 mm Durchmesser resultierten. Im Laufe der Methodenentwicklung wurden verschiedene Sätze von Geräteparametern verwendet. Die optimierten Einstellungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Es wurde in der Regel zehn Minuten vorgespüttet, um eine saubere Messfläche zu erhalten, und es wurden mindestens 10 Messungen mit einer Wiederholung (pass) je Auflösung und drei Scans (runs) durchgeführt.

Die routinemäßige Datenverarbeitung zur Gehaltsbestimmung erfolgte, wenn nach den Einstellungen von Tabelle 2 gemessen wurde und nicht anders beschrieben, indem die von der Gerätesoftware ausgegebenen Mittelwerte der Scans und Wiederholungen (ausgegeben als eine "Messung") nochmals zu je fünf Messungen zusammengefasst und alle Isotope jedes Analyten gemittelt wurden (Tabelle 3). Ein Vergleich der Mittelwerte und deren Standardabweichungen zeigte dann auf einen Blick, ob sich bei der Messung in den Bulk hinein die Konzentration der Analyte veränderte, beispielsweise aufgrund von Oberflächenverunreinigungen. Bei speziellen Fragestellungen bei der Methodenentwicklung wurden teilweise auch Messungen individuell betrachtet. Dies ist dann gekennzeichnet.

Tabelle 2: Messeinstellungen an der GD-MS

Plasmabedingungen	
Gasfluss (Ar)	400 mL min ⁻¹
Stromfluss (Einstellung)	60 mA
Stromfluss (üblicherweise erreicht)	55.2 mA
Peltier-Kühlung	30 °C
Typische Spannung	780–900 V
Datenaufnahme	
Pre sputter time	10 min
Dwell time	10 ms LR
	20 ms MR
	50 ms HR
Anzahl Scans	3
Anzahl Wiederholungen	1
Messdauer/Messung	Ca. 3 min
Anzahl Messungen je Brennfleck	Mindestens 10

Tabelle 3: Übliche Aufzeichnungsmethode bei der GD-MS.

Jeder Scan beinhaltet eine Aufzeichnung über alle drei Auflösungen.

Scan 1					Scan 2					Scan 3																			
↘					↓					↙																			
Messung 1																													
Messung 1					Messung 2					Messung 3					Messung 4					Messung 5									
↘					↘					↓					↙					↙									
Mittelwert 1																													
Messung 1–5										Messung 6–10										Messung 11–15									
↓										↓										↓									
Mittelwert 1										Mittelwert 2										Mittelwert 3									

Experimente wurden an Realproben aus der Produktion der Industriepartner durchgeführt. Es handelte sich dabei während der Methodenoptimierung in vielen Fällen um Schwartenproben eines multikristallinen Si-Blocks, d.h. Proben aus dem Randbereich des Blocks, welcher besonders hohe Verunreinigungsgehalte aufwies und üblicherweise vor der Weiterverarbeitung des Blocks abgeschnitten wird. Diese Proben waren ca. $41 \times 25 \times 5 \text{ mm}^3$ groß und konnten so an vier Stellen gemessen werden. Einige Versuche wurden auch an kleineren monokristallinen Proben mit Dimensionen von $23 \times 23 \times 2 \text{ mm}^3$ und dünnen, multikristallinen Wafern mit ca. $200 \text{ }\mu\text{m}$ Stärke durchgeführt. Als Blindwertmaterialien wurden Czochralski- und Float-Zone-Proben in einer Geometrie von $41 \times 25 \times 5 \text{ mm}^3$ verwendet, wobei die fz-Proben etwas reiner waren.

5.1 Isotope und Interferenzen

Die gemessenen Isotope unterscheiden sich in einigen Punkten von denen der PN-ICP-MS. Zum Beispiel konnte Quecksilber gemessen werden, welches sich im Matrixverdampfungsschritt des Aufschlusses verflüchtigt. Die Identifizierung von Interferenzen zur Ermittlung der benötigten Auflösung kann analog zur ICP-MS mit Hilfe von Tabellenwerken oder über das Messen der fraglichen Isotope in mehreren Auflösungen geschehen. Sind die berechneten Gehalte eines Analyten in höherer Auflösung signifikant kleiner, liegt in niedrigerer Auflösung eine überlappende Störung vor. Auf diese Weise wurde die benötigte Auflösung für ^7Li , ^{11}B , ^{19}F , ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{26}Mg , ^{27}Al , ^{31}P , ^{32}S , ^{35}Cl , ^{44}Ca , ^{47}Ti , ^{48}Ti , ^{49}Ti , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{58}Ni , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{68}Zn , ^{82}Se , ^{88}Sr , ^{95}Mo , ^{98}Mo , ^{109}Ag , ^{121}Sb , ^{123}Sb , ^{182}W , ^{184}W , ^{197}Au , ^{201}Hg , ^{202}Hg , ^{207}Pb , ^{208}Pb und ^{238}U ermittelt.

5.2 Massenkalibration und Memoryeffekte

Die Gehalte der meisten Verunreinigungen in Silicium bewegen sich im Bereich weniger ng g^{-1} und damit nahe der Bestimmungsgrenzen der GD-MS. Bei Geräten, an denen unterschiedliche Matrices untersucht werden, muss daher besonders auf Memoryeffekte

geachtet werden. Alle Verbrauchsmaterialien der GD-Quelle wurden daher nur jeweils für eine bestimmte Matrix verwendet.

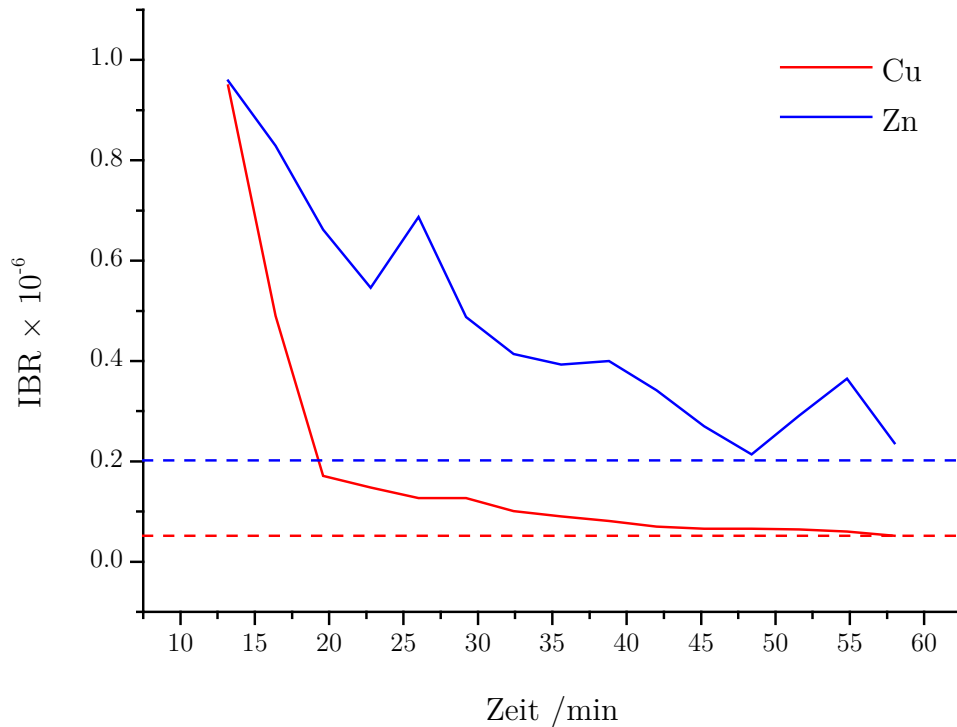


Abbildung 17: Memoryeffekt von Cu und Zn nach einer Massenkalkulation mit einem Messingstandard nach 10 min Vorsputterzeit.

Unterbrochene Linien: Mittelwert derselben Probe vor der Massenkalkulation.

Bei sehr kleinen Gehalten und damit schwachen Signalen der Verunreinigungen ist die Zuordnung der Signale erschwert. Wie in Teil C - 2.3 beschrieben, erfolgt die Massenkalkulation zunächst für den gesamten Messbereich über einen Standard und wird über "mass offsets" für jedes Isotop fein eingestellt. Bei längerer Benutzung oder Standzeit kann das Massenspektrometer so weit dekalibriert sein, dass Analyt- und Interferenzsignal nicht mehr eindeutig unterschieden werden könnten und eine erneute Massenkalkulation nötig ist. Die Massenkalkulation am Element GD erfolgt über einen Messing-Standard, der mit hohen Gehalten zahlreicher anderer Elemente legiert ist. Nach einer Massenkalkulation und Austausch von Konus, flow tube, Anode und Anodenkappe werden noch einige Zeit erhöhte Werte insbesondere an Cu und Zn gemessen (Abbildung 17). Diese werden durch Ablagerungen auf der Extraktionslinse hervor-

rufen. Auch wenn die Werte sich innerhalb einer Stunde normalisierten, steht zu befürchten, dass das Grundniveau des Hintergrunds mit jeder Massenkalkulation ansteigt (vgl. auch Beobachtung nach Messung von Cu-Matrix Teil D - 5.7). Deswegen wurde auch die Extraktionslinse nach jeder Massenkalkulation gewechselt. Zum Tausch der Extraktionslinse muss das Gerät jedoch belüftet werden. Es wurde daher untersucht, ob die Messung einiger eindeutig identifizierbarer "Ankermassen" über den gesamten Massenbereich eine längere Richtigkeit der Kalkulation und eine leichtere Zuordnung der Signale ermöglicht.

5.3 Stromstärke und Brennfleckform

Vom Hersteller des Gerätes existierte, wie in Teil B - 9.4 beschrieben, ein Leitfaden zur Analyse von Solarsilicium. Die relevanten Einstellungen waren ein Gasfluss von 400 mL min⁻¹ und ein Strom von 65 mA. Dabei sollte eine Entladungsspannung von ca. 1000 V erreicht werden [338]. Der Gasfluss wurde testweise variiert, die empfohlenen Einstellungen der Herstellers entsprachen aber schon fast dem Optimum hinsichtlich Stabilität und Empfindlichkeit. Eine leichte Verbesserung der Signalstärke für Si um ca. 5–10 % konnte bei ca. 380 mL min⁻¹ Ar erhalten werden. Im Sinne einer besseren Vergleichbarkeit mit bisherigen Veröffentlichungen wurde daher der Gasfluss von 400 mL min⁻¹ beibehalten. Die Stromstärke wurde auf 60 mA gesetzt, die vom Gerät nicht ganz erreicht wurden (s. Tabelle 2), da dünnere Proben für die Routineanalytik bei 65 mA häufiger während oder nach einer Messung zerbrachen.

Diese Stromstärke erwies sich jedoch als zu hoch bei der Messung von dünnen, multikristallinen Waferproben mit einer Stärke von rund 200 µm. Waferproben wurden mit unterschiedlichen Stromstärken bei einer reduzierten Gasflussrate von 350 mL min⁻¹ fünf Minuten vorgespüttet und drei Minuten lang gemessen. Die Krater wurden anschließend mittels Kraftmikroskop (Profilometer Ambios XP-2, Ambios Technology, Santa Cruz, CA, USA) vermessen.

5.4 Stabilität der Messsignale und Sputterrate

Bei den üblichen Einstellungen der sonstigen Messparameter, für andere Matrices als Si erprobt, zeigte sich eine große Instabilität der durch das Gerät angelegten Spannung insbesondere zu Beginn der Messsequenz. An mehreren vergleichbaren Czochralski-Proben der Dimension $41 \times 25 \times 10 \text{ mm}^3$ wurden Messungen mit unterschiedlichen Einstellungen der Probenkühlung durchgeführt. Dabei wurde nur ^{28}Si in mittlerer Auflösung gemessen. In 15 Minuten wurden 1220 Datenpunkte aufgenommen. Der Gasfluss betrug dabei 400 mL min^{-1} .

5.5 Einbrennverhalten und Vorsputterzeit

Das Einbrennverhalten wurde untersucht, indem die Messung der geschliffenen, polykristallinen Schwartenproben mit einer deutlich verkürzten, zeitlich wesentlich besser aufgelösten Methode aufgezeichnet wurde. Gemessen wurde nur in der mittleren Auflösung mit einem Scan pro Messung. Jede Messung wurde ohne Mittelwertbildung, nur für sich, betrachtet. Beobachtet wurden die Isotope ^{11}B , ^{19}F , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{28}Si , ^{31}P , ^{52}Cr , ^{56}Fe , ^{63}Cu , ^{66}Zn sowie $^{40}\text{Ar}^{4+}$ und $^{40}\text{Ar}_2$ als Ankermassen. Die Messung dauerte 11 Sekunden, mit der zusätzlich notwendigen Datenverarbeitung des Geräts wurde so ca. alle 14 Sekunden ein Spektrum aufgenommen. 180 Messungen wurden durchgeführt mit einer Gesamtdauer der Sequenz von ca. 40 min.

Es wurden drei Messflecke beprobt, wobei einer auch zum Tuning des Geräts verwendet wurde. Vor der eigentlichen Messung wurde die Glimmentladung für 10 s unterbrochen, um die Stabilisierungseffekte zu beobachten. Es wurde keine Vorsputterzeit eingestellt, sondern gleich mit Beginn der Glimmentladung die Aufzeichnung der Messwerte gestartet.

5.6 Ermittlung der sinnvollen Messzeit

Die optimale Messdauer sollte lang genug sein, um alle relevanten Analyte mit statistisch verwertbarer Datenmenge zu erfassen, aber nicht länger als nötig, um einen mög-

lichst hohen Probendurchsatz zu ermöglichen. Die Qualität der Daten steigt dabei auch nicht stetig mit einer längeren Messdauer, da die Kraterbildung Änderungen im Gasfluss und dem Ionisationsverhalten verursachen kann. Dadurch kann die relative Standardabweichung der Einzelwerte sogar steigen.

Zwei Proben wurden so lange gemessen, bis die Kraterbildung und Materialablagerung auf der Anodenkappe zu einem Kurzschluss führten: Eine hochreine p-Typ-Czochralski-Probe mit einer Dotierung von nur ca. 70 ng g^{-1} Bor und eine Feedstock-Si-Probe mit ca. 5 mg g^{-1} Bor und Phosphor. Es wurden nur Daten in mittlerer und hoher Auflösung mit einem Scan und einer Wiederholung erfasst, wodurch jede Minute ein Spektrum erfasst wurde.

5.7 Bestimmung der relativen Empfindlichkeitsfaktoren

Eine große Menge an Proben aus dem Produktionsprozess und experimentellen Pilotprojekten der Industriepartner wurden im Rahmen dieser Arbeit sowohl mit ICP-MS als auch GD-MS untersucht. Unter diesen Proben wurden für die Bestimmung der RSF diejenigen Analyte in denjenigen Proben ausgewählt, die

- einen ausreichend hohen Gehalt aufwiesen, um mit beiden Techniken sicher bestimmt werden zu können
- eine möglichst geringe Unsicherheit aufwiesen, insbesondere auch
- eine homogene Verteilung im Material aufwiesen.

Auf diese Art konnten die RSF für B, P, Ga, Ge und As bestimmt werden. Zusätzlich wurden Fe-, Co- und Ni-dotierte Czochralski-Kristalle hergestellt und gemessen, um auch metallische Verunreinigungen zu erfassen. Von diesen Kristallen erfüllte jedoch nur der Fe-Kristall die oben genannten Anforderungen. Er wurde hergestellt, indem 3 g Fe in 5 kg Si eingeschmolzen wurden, woraus je nach Kristallhöhe ein Fe-Gehalt von $5\text{--}10 \text{ ng g}^{-1}$ resultierte.

Kapitel 6: DC-arc-OES

Die Messungen wurden an einer DC-arc „DCA-301“ von Spectral Systems (Fürstentfeldbruck) mit Graphitelektroden von 6 mm Durchmesser durchgeführt. Das Gerät war mit zwei Lichtsammellinsen ausgestattet. Über Lichtleiter wurde das Licht an eine IRIS Advantage DUO HR-OES (Thermo Fisher, Dreieich) weitergeleitet, welches als Spektrometer eingesetzt wurde. Dieses Echelle-Spektrometer deckt einen breiten Messbereich von UV (176 nm) bis VIS (1050 nm) ab. Die DCA-301 unterstützt die Zugabe nur eines Hüll-/Reaktionsgases oder Gasgemisches.

In ersten Versuchen erfolgte eine Anpassung der Stromstärken, um einen möglichst gleichmäßigen Abbrand der Proben zu erreichen. Dieser kann nur visuell kontrolliert werden und wird daher nicht weiter diskutiert. Das Programm war: 3s 4.5 A; Rampe auf 18.5 A innerhalb 8 s. 3 s 18.5 A halten; 2 s 18 A; 24 s 20 A. Der Gasstrom wurde von 0.1 auf 0.9 L min⁻¹ Ar innerhalb von 50 s in einer Rampe gefahren.

Tabelle 4: In dieser Arbeit verwendete SiC-Standards und deren Analytgehalte in µg g⁻¹.

	Siliciumcarbid-Pulver		
	NMP1	933	8517 / BAM S003
Al	98	174	372
As	5	4	63
B			
Ca	5	9.3	29.4
Co		0.06	
Cr	12	7	3.5
Cu	0.5	2.5	1.5
Fe	277	324	149
Mg	3.2	3.7	6.3
Ni	67	5	32.9
Ti	140	159	79

Tabelle 5: In dieser Arbeit verwendete Si-Standards und deren Analytgehalte in $\mu\text{g g}^{-1}$.

	Silicium-Metallpulver						
	NIST 57b	Si1	Si2	Si4	Si5	Si6	Si7
Al	1690	800	450	80	1300	3000	350
B	12.5	10	10	2	50	250	10
Ca	22.2	1000	100	60	350	2000	100
Co	14						
Cr	17.3	10	5	2	50	200	2
Cu	17.2	15	10	100	100	500	15
Fe	3400	2800	1300	70	5500	6000	450
Mg		50	10				
Ni	15.3	5	2	2	40	150	30
P	16.3	30	20	2	40	20	15
Ti	346	100	120	2	700	750	75

Die Optimierung der Messbedingungen wurde mit einer relativ kleinen Auswahl an Proben durchgeführt. Als dem Silicium ähnliche Matrix wurde Siliciumcarbid als Referenz herangezogen. Dafür standen gut charakterisierte, hausinterne SiC-Standards mit variablem Verunreinigungsgehalt (SiC 1 und 4 aus [234]) und ein zertifiziertes Referenzmaterial (BAM S003) zur Verfügung. Ebenfalls gut charakterisierte Silicium-Pulverproben wurden später von Prof. Jörg Acker von der Hochschule Lausitz zur Verfügung gestellt. Weiterhin wurde das NIST SRM 57b als Referenz verwendet. Die Analytgehalte aller verwendeten Materialien sind in den Tabellen 4 und 5 aufgelistet.

6.1 Auswahl der Emissionslinien

Es wurden für jeden in den Standardmaterialien zertifizierten oder bekannten Analyten Wellenlängen höchster Intensität zum Messen ausgewählt. Die Auswahl der Linien erfolgte mit Hilfe der Software des IRIS Advantage HR DUO, „TEVA“ in der Version 1.6.5. Die beobachteten Linien sind in Tabelle 37 im Ergebnisteil dieser Arbeit zusammengefasst. Die Eignung der Emissionslinien wurde anhand der Linearität der

Kalibrationsgeraden ermittelt. Dafür wurden Reihen der SiC- als auch der Si-Standards gemessen und für beide Materialien unabhängig voneinander ausgewertet. Jeder Standard wurde vier Mal gemessen.

Testweise wurden auch Elemente in die Liste aufgenommen, deren Gehalte in keinem der Probenmaterialien bekannt war, nämlich K und Zn. In diesen Fällen wurde überprüft, ob gut vom Untergrund unterscheidbare, reproduzierbare Werte gefunden werden konnten, ohne sie zu quantifizieren. Der As-Gehalt war darüber hinaus nur in den SiC-Pulvern bekannt, P nur in den Si-Pulvern.

6.2 Vergleich der Kalibrationen mit SiC und Si

Für die Kalibration mit SiC standen hausinterne Standards von vorhergehenden Projekten zur Verfügung. Um bei einer Kalibration mit SiC eine bessere Vergleichbarkeit der Matrices zu erreichen, wurde das zu analysierende Silicium-Pulver nach der Einwaage mit hochreinem Graphit überschichtet. Die Si-Einwaage betrug 3–5 mg, die Graphiteinwaage rund 1 mg.

Für die Kalibrationsmessungen wurde jedes Pulver jeweils viermal eingewogen, Blindwerte wurden durch reines Graphit repräsentiert.

Mittels ICP-MS vorcharakterisierte Si-Pulverproben wurden von Prof. Acker zur Verfügung gestellt und die Kalibration mit Si mit der von SiC verglichen. Es zeigte sich, dass auch bei Kalibration mit Silicium-Pulver die Überschichtung mit Graphit vorteilhaft ist, da ein zu schnelles Abbrennen und Verspritzen der Probe dadurch verhindert wird. So lagen die Einwaagen auch hier bei 3–5 mg Si und ca. 1 mg Graphit.

Kapitel 7: Elektrothermische Verdampfung

7.1 Chemikalien und Geräte

Alle verwendeten Chemikalien und Standards entsprachen jenen der PN-ICP-MS.

Das ETV-ICP-OES-System bestand aus der ETV-Einheit ETV 4000 von Spectral Systems (Fürstentfeldbruck) und der IRIS Advantage DUO HR-OES.

Das ETV-ICP-MS-System bestand aus einer vom Ingenieurbüro Schuierer (Isma-ning) modifizierten ETV-Einheit der Firma Grün AMS (Ehringhausen) und war an ein Quadrupol-ICP-MS (X-Series II, Thermo Fisher Scientific, Bremen) gekoppelt.

7.2 Analyse der synthetischen Laborvergleichsproben

In einem ersten Versuch sollten die Laborvergleichsproben aus Kapitel 3.5 unverdünnt gegen externe Standards mit der ETV-ICP-OES gemessen werden, um zu überprüfen, ob das Messprinzip für den interessierenden Konzentrationsbereich angewandt werden kann.

Ein externer Standard von $200 \mu\text{g L}^{-1}$ der in den Lösungen vorhandenen Elemente wurde verwendet. Dieser wurde je $5\times$ mit einem Volumen von 10, 20 und $40 \mu\text{L}$ in die ausgeheizten ETV-Schiffchen einpipettiert. Die Probenlösungen wurden jeweils $7\times$ gemessen und von diesen $40 \mu\text{L}$ einpipettiert. Weiterhin wurden zehn Blindwerte am Anfang der Messreihe, und vier am Ende gemessen. Die Gasflüsse betrugen 141 mL min^{-1} Ar sowie 2.2 mL min^{-1} Freon 12 (CCl_2F_2) im Ofen und 385 mL min^{-1} Ar Zusatzgas am Ofenausgang. Das Temperaturprogramm war: in 2 s auf 500°C , 20 s halten, in 8 s auf 2300°C , in 30 s auf 2350°C (Linien im Vis-Bereich) bzw. auf 2400°C und 2450°C für die Linien im UV-Bereich.

Kapitel 8: Laserablation

8.1 Chemikalien und Geräte

Experimente zur Laserablation fanden an der BAM in Berlin und während eines Aufenthalts an der Universität Oviedo in der Arbeitsgruppe Laser- und Plasmaspektrometrie von Prof. Jorge Pisonero statt.

In allen Experimenten wurden Reinstwasser aus einer Milli-Q-Anlage und Elementstandards von Merck analog der PN-ICP-MS eingesetzt. In Berlin wurde darüber hinaus mit subboiling-HF und HNO_3 gearbeitet, in Oviedo mit entsprechenden Säuren in der Qualität zur Analyse von Merck. Die Kalibrationsstandards enthielten Al, B, Cr, Cu, Fe, Na, P, Ti und anfänglich auch Zn in variablen Konzentrationen zwischen 25 und 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Sie waren, wenn nicht anders erwähnt, in 1 % HNO_3 /0.5 % HF hergestellt.

Silicium-Substrate zur Ablation der eingetrockneten Tropfen waren monokristalline, dünne (ca. 1–2 mm) Proben, sowie sägeraue, multikristalline Blöcke aus den Produktionsprozessen der Industriepartner. Bor-Wafer zur Kalibration in Oviedo mit Gehalten von 23–577 ng g^{-1} stammen von Industriepartnern der dortigen Arbeitsgruppe.

An beiden Standorten wurden verschiedene LA-Systeme eingesetzt. Die meisten Versuche fanden in Berlin an einem CETAC LSX 213 Nd:YAG-Laser (CETAC, Omaha, NE, USA, 213 nm Laser-Wellenlänge) mit einer für besonders große Proben geeigneten Laserablationszelle der ETH Zürich statt (LDHCLAC Prototyp aus der Gruppe Elementspuren- und Mikroanalytik von Prof. D. Günther). Diese Zelle stellt eine Vorversion der beschriebenen [339] Zelle dar und ist in Abbildung 18 gezeigt. Der Laser war gekoppelt an ein Thermo Element X-Series II ICP-Quadrupol-MS (vgl. Abschnitt 7.1). Die maximale Energie des Lasers betrug zur Zeit der Experimente 2–2.5 mJ pro Puls, es wurde immer bei voller Leistung ablatiert.

In Oviedo wurde an einem „Analyte G.2“ Ar:F-Excimer-Laser von Photon Machines (Bozeman, MT, USA, 193 nm) mit einem Agilent 7700 (Santa Clara, CA, USA) Quadrupol-MS gearbeitet. Die Energie des Lasers wurde variiert und betrug bis zu 7 mJ/Schuss. Es wurde die originale Ablationszelle verwendet, die aus einem großen Probenraum und einer kleineren Haube besteht, welche die eigentliche Ablationszelle

darstellt und über die zu ablatierende Probe gefahren wird. Das aus dem Beschuss resultierende Plasma und Aerosol expandiert nur in die Haube hinein und wird direkt ins ICP geleitet. Dadurch werden kürzeste Auswaschzeiten erreicht. Die Helium-Versorgung wird zwischen großer und kleiner Kammer aufgeteilt.

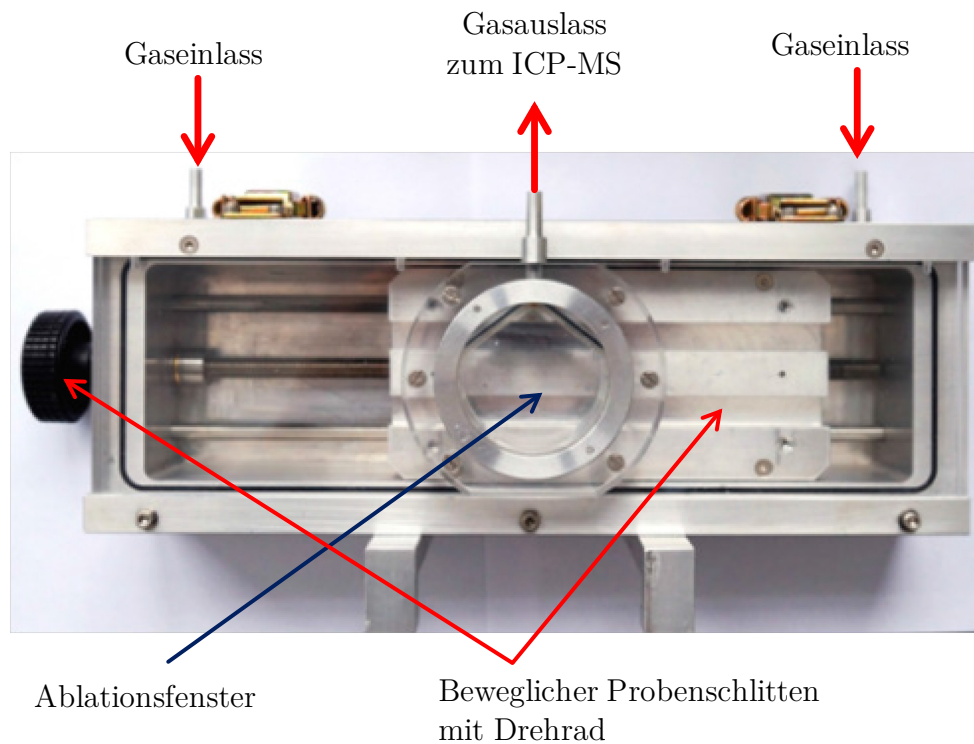


Abbildung 18: Laserablationszelle "LDHCLAC Prototyp" der ETH Zürich.

8.2 Einstellungen und Tuning

Einstellungen am CETAC-System: Vor der Messung der Proben erfolgte mindestens einmal wöchentlich ein automatisches Tuning der Einstellungen am MS mit Hilfe einer $10 \mu\text{g L}^{-1}$ -Lösung von Ba, Be, Bi, Ce, Co, In, Li, Ni, Pb, U in 2 % HNO_3 und einem pneumatischen Zerstäuber. Danach erfolgte der Umbau auf Laserablation und ein Feintuning mit NIST SRM 612 Glas-Referenzmaterial auf Signalintensität und niedrige Oxidraten (ThO/Th -Verhältnis $< 3 \%$, $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ -Verhältnis nahe 1, üblicherweise ca. 1.2–1.3). Dieses Feintuning wurde täglich durchgeführt. Typische Werte für die rele-

vanten Parameter am ICP-MS sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die Helium-Flussrate am Laser betrug 900 mL min^{-1} . Die Einstellungen bezüglich Spotgröße, Laserfrequenz und Abtastgeschwindigkeit wurden systematisch variiert und sind bei den jeweiligen Versuchen angeführt. Die maximale Spotgröße betrug $200 \text{ }\mu\text{m}$.

Tabelle 6: Messeinstellungen an der LA-ICP-MS

Plasmabedingungen	
RF-Leistung	1100 W
Cool Gas	13 L min^{-1}
Sample Gas	0.9 L min^{-1} He über Laser
Auxiliary Gas	0.7 L min^{-1} Ar
Zusätzl. Zerstäubergas	0.5 L min^{-1} Ar
Messparameter	
Extraktionslinse	-118 V
Sampling Depth	300
Datenaufnahme	
Dwell time	40 oder 100 ms

Einstellungen am Photon Machines-System: Analog zum CETAC-System wurde das Gerät täglich mit Hilfe des NIST SRM 612 kalibriert. Die beiden Gasflüsse der originalen Ablationszelle betrugen jeweils 500 mL min^{-1} . Die maximale Spotgröße betrug $160 \text{ }\mu\text{m}$.

8.3 Messweise, Signalintegration und Berechnung

CETAC-System: Die Signalintensitäten wurden über die Steuerungssoftware des ICP-MS (Thermo PlasmaLab in der Version 2.5.11.321) aufgenommen und in Microsoft Excel exportiert. Visualisierung erfolgte anschließend nach eventuellem Untergrundsignalabzug mit Origin 8.5 oder 8.6.

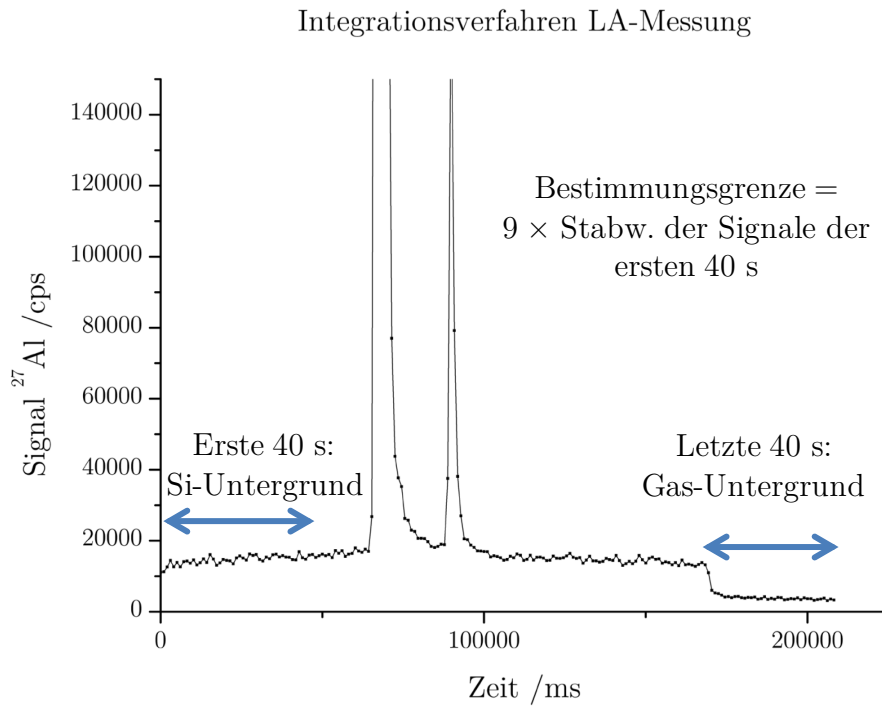


Abbildung 19: Regionen der Linienscans bei Messung von Silicium-Proben. Bei Tropfenkalibrationsmessungen zunächst mindestens 40 s Si-Untergrund außerhalb der Tropfenregion. Am Ende 40 s Gasblank.

Das Messschema und die relevanten Integrationsfenster am CETAC-System sind in Abbildung 19 gezeigt. Dabei wird im Fall von Rückstandsmessungen eingetrockneter Tropfen zunächst außerhalb der Tropfenregion für mindestens 40 s der Si-Untergrund gemessen. Aus diesem Untergrundsignal werden Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die Signale errechnet (3s bzw. 9s-Kriterium). Am Ende wird 40 s lang das Gas-Signal bei ausgeschaltetem Laser gemessen, um die Beiträge von Gas und Silicium zum Untergrundsignal zu trennen und zu bestimmen. Zwischen diesen Regionen wurden im automatisierten Verfahren alle Signale über der Bestimmungsgrenze integriert. In einigen Fällen, insbesondere am Ar:F-Excimer-Laser in Oviedo, wurde das Integrationsfenster wegen zu hoher, zufälliger, nicht zum Tropfen gehörender Peaks manuell auf den Tropfen beschränkt. Dies ist dann gesondert angemerkt.

Die relevanten integrierten Signale aller Einzellinien eines Tropfens wurden addiert und die Gesamtintensität der Tropfen untereinander verglichen. Gemessen wurden die Signale von ^{27}Al , ^{11}B , ^{52}Cr , ^{67}Cu , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{23}Na , ^{31}P und ^{47}Ti .

Die Messweise am Photon Machines-System unterschied sich dadurch, dass zunächst 30 s Gasblank gemessen wurde, anschließend die Probe mit Si-Untergrund und

Tropfenregion und nach jeder Linie zusätzlich 20 s Gasblank. Beim Start des Lasers wurde durch die anfänglich besonders effektive Ablation eine Signalspitze der gemessenen Isotope registriert, die in den ersten 3–4 s auf ein konstantes Niveau absank. Dieser anfängliche Teil der Aufzeichnung wurde für die Datenanalyse ignoriert. Das Problem der zufälligen Spikes außerhalb der Tropfenregion (wie in Teil D - 8.4 beschrieben ein Artefakt durch die Messbedingungen) war deutlich ausgeprägter als beim CETAC-System. Die Integration erfolgte daher in manuell gesetzten Grenzen des Tropfens. Ein automatisierter Ausreißertest in Anlehnung an den Test nach Grubbs [340, 341] auf den n -ten Wert im Vergleich zum Intervall $[n-3; n+3]$ wurde ebenfalls testweise durchgeführt.

8.4 Qualitative Auswirkungen von Laserparametern

Spotgröße (\emptyset), Scanrate (v), Pulsfrequenz (f) und Linienabstand (\leftrightarrow) wurden variiert, um die Auswirkungen auf die Silicium-Proben zu studieren und gute Kombinationen der Einstellungen für die weitere Methodenentwicklung zu identifizieren. Dabei wurden Spotgrößen von 50–200 μm Durchmesser, Scanraten von 10–30 $\mu\text{m s}^{-1}$ und Pulsfrequenzen von 10 oder 20 Hz angewandt. Die Linienabstände orientierten sich an den Spotgrößen und waren entweder größer als diese, um individuell abgetrennte Linien zu erhalten, oder kleiner, für überlappende Linien und 100 %igen Abtrag der betreffenden Oberfläche. Einige Ablationskrater wurden mittels Weißlichtinterferometrie vermessen.

8.5 Auftragung und Trocknung von Tropfen zur Quantifizierung

Die Auftragung von Standardlösungen zur Quantifizierung auf die Si-Oberfläche und deren anschließende Trocknung wurde optimiert. Dafür wurden polierte monokristalline und sägeraue polykristalline Silicium-Proben unterschiedlich oder auch gar nicht vorbehandelt und 10–25 μL der Standards aufgetragen. Die Standards enthielten dabei wie sonst üblich 1 % HNO_3 /0.5 % HF oder waren nur in 1 % HNO_3 hergestellt.

Die Vorbehandlungen beinhalteten die Reinigung und Veränderung der Oberflächen mit konzentrierter Salpetersäure, Flusssäure oder beiden Säuren nacheinander. Die po-

lierten Proben wurden dafür einige Tage in konzentrierte Salpeter- oder Flusssäure gelegt, oder durchliefen beide Reinigungsschritte. Zwischen den Reinigungsschritten wurden die Proben gründlich mit Milli-Q-Wasser gespült. Die Salpetersäure sättigt dabei die Oberfläche mit einer Oxidschicht ab, diese wird dadurch hydrophil. Die Flusssäure entfernt die dünne, natürliche Oxidschicht und hinterlässt eine hydrophobe Oberfläche. Beide Schritte nacheinander sorgen für eine tiefergehende Ätzwirkung.

Die Proben wurden nach erfolgter Reinigung von anhaftender Säure befreit. Um eine sofortige Reoxidation der hydrophoben Oberflächen und Verunreinigungen zu vermeiden, wurde nicht mit Wasser gespült oder die Säure abgewischt, sondern anhaftende Säurereste mit einem Argon-Gasstrom von der Probe heruntergeblasen.

Getrocknet wurden die aufgetragenen Standardtropfen anschließend an Luft in einer Laminarflowbox. Ebenfalls erprobt wurde die schnellere Eintrocknung auf einer Heizplatte bei ca. 80 °C.

8.6 Ablation der Tropfen und Matrixeffekte im Plasma

Anhand der Erfahrungen bei den Vorversuchen zur Tropfenauftragung wurden Modellrechnungen zum Einfluss des Standardrückstands auf die Zusammensetzung des Aerosols im Plasma durchgeführt. Sehr verdünnte Tropfen (10 μL einer Standardlösung von 25 $\mu\text{g L}^{-1}$) und hochkonzentrierte (bis zu 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$) wurden ablatiert, um Form und Eigenschaften der Rückstände zu untersuchen. Bei den konzentrierten Standards wurde auch das Silicium-Signal mitgemessen, um Veränderungen im Ablationsverhalten des Siliciums zu registrieren und die Modellrechnungen zu stützen.

8.7 Reproduzierbare Messung unterschiedlich großer Tropfenrückstände aus Tropfen gleichen Volumens

Bei der Messung von Tropfenrückständen sollte bei gleicher Konzentration und Menge der Standards die integrierte Gesamtintensität, die dabei nach erfolgter Untergrundkorrektur registriert wird, unabhängig von Form und Größe der Rückstände sein. In einem Fall ist es bei der Auftragung von zwei Tropfen (25 μL eines 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ Standards)

aus unbekannten Gründen zu sehr unterschiedlichem Eintrocknungsverhalten dieser Tropfen gekommen. Der größere von ihnen hatte einen ungefähr doppelt so großen Durchmesser wie der kleine, je ca. 4 bzw. 2 mm. Beide wurden mit gleichen Laserparametern abgerastert und die integrierte Gesamtintensität verglichen. Die ablatierte Fläche war dabei sehr unterschiedlich, 15 Linien à 3.8 mm Länge bei dem kleineren und 26 Linien à 5.8 mm Länge bei dem größeren Tropfen. Dieser Versuch wurde noch zu Beginn der Arbeit und mit Linienabständen größer als der Spotdurchmesser durchgeführt: $\emptyset = 100 \text{ } \mu\text{m}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $v = 30 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$, $\leftrightarrow 150 \text{ } \mu\text{m}$.

8.8 Verbesserung der Reproduzierbarkeit bei der Messung gleicher Tropfen

Die Versuche zur reproduzierbaren Messung von Tropfenrückständen wurde nun systematisch mit einer Variation der Laser-, ICP-MS- und Standardlösungen-Parameter am CETAC-System durchgeführt. Es wurden immer drei oder vier gleiche Tropfen auf einer polierten, in HNO_3 und HF gereinigten Si-Probe eingetrocknet und gemessen. Die Standardkonzentration wurde von 100–1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ variiert, die Spotgröße betrug 100 oder 200 μm , die Pulsfrequenz 10 oder 20 Hz, die Scanrate 10–30 $\mu\text{m s}^{-1}$ und die Integrationszeit am Massenspektrometer 40 oder 100 ms pro Isotop.

8.9 Kalibration mit Standard-Verdünnungsreihen und Anwendung in der Quantifizierung

Die Möglichkeit der Messung einer Kalibrationsreihe mit unterschiedlichen Konzentrationen wurde erprobt, indem Verdünnungsreihen von Standards auf das Si-Substrat aufgetropft wurden. Es wurden jeweils 20 μL von gemischten Standardlösungen (Al, B, Cr, Cu, Fe, Na, P, Ti) oder nur Bor-haltigen Lösungen mit Konzentrationen von 25, 50, 100, 250, 500 und 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ aufgegeben. Bor kam hier besondere Bedeutung zu, da es als homogen verteiltes und in hohen Gehalten in Si vorkommendes Element besonders für Kalibrationsstudien geeignet war, auch wenn die Messung dieses Elements aufgrund geringer Empfindlichkeit schwierig ist. Reine Bor-Standards wurden zusätz-

lich zu den gemischten Standards verwendet, um Wechselwirkungen mit den anderen Elementen zu eliminieren und das Volumen des eingetrockneten Tropfenrückstands zu senken. Die Kalibrationsreihen wurden mit unterschiedlichen Einstellungen am CETAC- und Photon Machines-System ablatiert und gemessen. Die Kalibrationen am CETAC-System wurden zur Berechnung des Gehalts der Substratprobe in Form einer Standardaddition verwendet, indem die ablatierte Fläche und die integrierte Signalintensität des Tropfens mit der Fläche und Intensität der reinen Silicium-Oberfläche ins Verhältnis gesetzt wurde.

8.10 Kalibration mit Feststoff-Standards und Driftkorrektur mit Glas-SRM

Die meisten Elemente zeigen eine sehr inhomogene Verteilung in Silicium, bei gleichzeitig sehr geringen Gehalten. Eine der wenigen Ausnahmen stellt hier Bor dar, daher wurde versucht, zusätzlich zu der Tropfenkalibration auch mit festen Bor-Standards zu kalibrieren. Dafür wurden fünf Wafer mit bekanntem Bor-Gehalt von Industriepartnern der Arbeitsgruppe aus Oviedo als Referenz genutzt und mit diesen das Substratmaterial eines Solarvalley-Industriepartners quantifiziert. Dafür wurden auf jeder Probe je drei Linien von 1 mm Länge ($\varnothing = 160 \text{ } \mu\text{m}$, $f = 20 \text{ Hz}$, $v = 20 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$, $\leftrightarrow 140 \text{ } \mu\text{m}$) ablatiert, wobei nur ^{11}B mit 100 ms Integrationszeit gemessen wurde. Eine andere, im Ursprungskristall direkt benachbarte Probe wurde mittels GD-MS gegengemessen, um die Richtigkeit der Ergebnisse zu verifizieren. Signal-Spikes wurden mit der an die Ausreißerentfernung nach Grubbs angelehnten Methode entfernt.

Bei diesem Versuch wurden zur Driftkorrektur zwischen jeder Probenmessung auch zwei Linien NIST SRM 612 gemessen.

Teil D - Ergebnisse & Diskussion

Kapitel 1: Aufschluss und Matrixabtrennung

Wie bereits in Teil A - Kapitel 3 beschrieben, war das Ziel des apparativen Aufbaus die Möglichkeit zur Abtrennung der Matrix, um ein zu großes Verdünnen der Probe bei der Messung mit ICP-MS und TXRF zu vermeiden. Die Anforderungen eines praxisnahen, verlässlichen und nutzbaren Aufbaus umfassen aber wesentlich mehr: Die Verdampfung sollte möglichst mit dem Aufschluss kombiniert werden, um Präparationsaufwand zu sparen und insbesondere die notwendige Handhabung der Proben zu minimieren, da jedes Öffnen von Gefäßen oder Umfüllen die Gefahr von Kontaminationen birgt. Mikrowellenaufschlüsse sind hier besonders vorteilhaft, da Auflösung und Verdampfung in einem Schritt erfolgen [118, 277, 278]. Eine analoge Methode, bei der alle Präparationsschritte in einem Gefäß durchgeführt werden, ist also vorzuziehen. Diese sollte möglichst viele parallele Abdampfungen erlauben, um zeitsparend und effektiv zu sein und den Probendurchsatz zu erhöhen. Einfache Skalierbarkeit bei einer notwendigen Erweiterung wegen höheren Probenaufkommens ist wünschenswert, ebenso natürlich Sicherheit und leichte Handhabbarkeit.

1.1 Entwicklung des Aufbaus zur Matrixverdampfung

Ausgangspunkt für die Entwicklung der neuen Apparatur war die "Verdampfereinheit Ultrapur" von Worldwide Analytical Systems (Kleve; s. Abbildung 20). Sie besteht aus einem Graphitblock mit zwölf Aussparungen für 30 mL-PFA-Gefäße, einem Temperaturfühler innerhalb des Blocks, einer Heizplatte, auf dem der Graphitblock steht und Zu- und Abführungsschläuchen aus PFA mit einem Außendurchmesser von $\frac{1}{4}$ Zoll für Gase. Zugeleitetes Gas wird über einen Verteiler im oberen Bereich des Gerätes geführt, an dem auf beiden Seiten je sechs Anschlussverschraubungen angebracht sind, an die sich Durchgangshähne zum Verschließen einzelner Gasleitungen anschließen. Über PFA-Schläuche wird das Gas in PFA-Gefäße mit Deckel geführt, die ihrerseits zwei

Anschlüsse haben. Das Gas wird von oben eingeleitet, trifft auf den Flüssigkeitsspiegel und wird über den Seitenverschluss in Auffanggefäße geleitet, wo die verdampfte Flüssigkeit kondensiert. In diesem Sinne funktioniert es wie ein Evaporationsgerät zum Abblasen. Je sechs Abdampfgefäße teilen sich ein Auffanggefäß für kondensierte Flüssigkeiten. Die Auffanggefäße hatten zudem einen Ausgang mit Verbindung zum Abzug.

Bauartbedingt nachteilig ist dabei das nicht direkt und individuell regelbare Einblasniveau. Je tiefer der Flüssigkeitsstand, desto langsamer die Verdampfung durch geringere Auftreffgeschwindigkeit der Gase. Eine Erhöhung des Druckes und damit des Volumenstroms führt umgekehrt aber zu höherer Kontamination der Lösung.

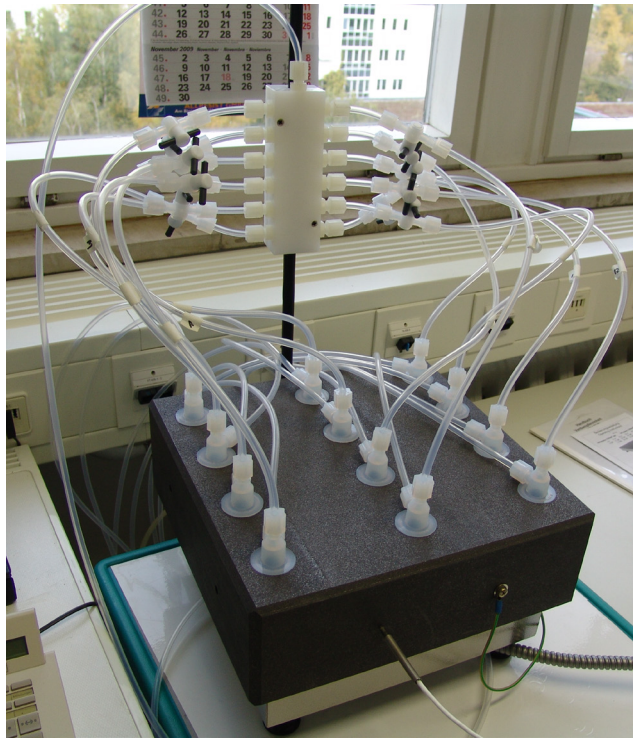


Abbildung 20: Verdampfereinheit "Ultrapur" im Originalzustand.

Die Verdampfereinheit ist vor dieser Arbeit für die Spurenanalytik in reinen Säuren und Reinstwasser verwendet worden. Die Leistung wurde dabei als unbefriedigend empfunden, da die Verdampfung zwischen den einzelnen Gefäßen sehr ungleichmäßig war. Als Ursache wurde eine ungleichmäßige Gas- oder Temperaturverteilung vermutet.

Die Temperatur des Graphitblocks wurde an jeder Position separat überprüft. Dabei konnte keine inhomogene Heizleistung des Graphitblocks festgestellt werden. Daher

wurde zur Überprüfung der Gasverteilung das Verteilungsmodul ausgebaut und ein konstanter Strom von Druckluft an die Gaszuführung angelegt. Der Output wurde an jeder Position mit einem Schwebekörper-Durchflussmesser ermittelt (s. Abbildung 21).

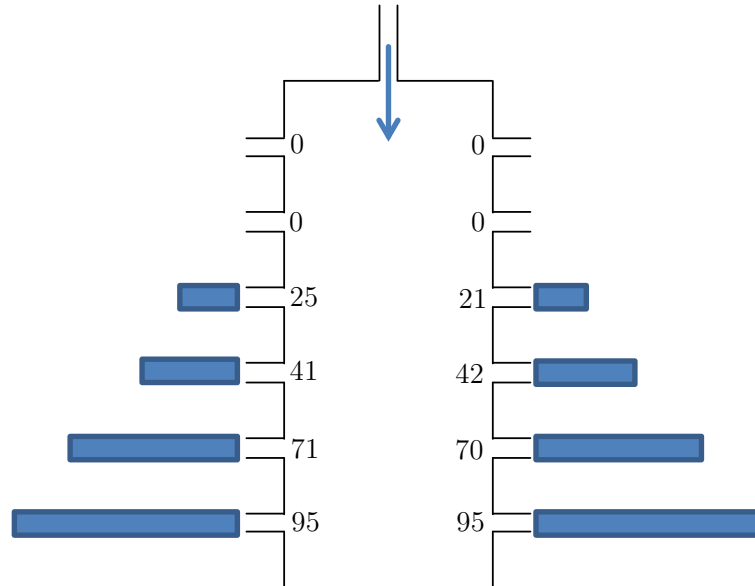


Abbildung 21: Druckluft-Durchfluss an den einzelnen Positionen des Gasverteilers der Verdampfereinheit Ultrapur, in relativen Einheiten.

Ein Gasfluss an den oberen vier Anschlüssen war gar nicht messbar, nach unten hin nahm er stetig zu. Die Lösungen in den Gefäßen, die mit den unteren Anschlüssen verbunden waren, wurden dadurch wesentlich schneller eingeeengt.

Um eine gleichförmige Abdampfung zu erreichen, wurde das gesamte System auf Vakuumbetrieb umgestellt. Die Ausgänge der Auffang-/Kondensationsgefäße wurden mit einem T-Stück verbunden und an eine Pumpe angeschlossen. Als Pumpe wurde eine flusssäureresistente PTFE-Membranpumpe eingesetzt. Die Schläuche zwischen Abdampfgefäß und Auffanggefäß wurden auf eine Länge von 60 cm zugeschnitten, um Druck- und somit Volumenstromänderungen durch eine Längendifferenz vorzubeugen. Dafür wurden die Auffanggefäße entsprechend der Längsachse der Apparatur nacheinander so an einen rollbaren Tisch montiert, dass das Kernstück der Apparatur, der Graphitblock auf der Heizplatte, in einer Laminarflowbox und somit in einer sauberen Umgebung stehen kann. Die Führung der Schläuche wurde dabei so gestaltet, dass die restliche Apparatur sich außerhalb der Laminarflowbox bzw. in einem Abzug direkt daneben befindet, um Kontaminationen der Proben durch Abrieb und Betrieb der

Pumpe etc. zu vermeiden. Die Auffanggefäße befinden sich etwas unterhalb des Niveaus der Abdampfgefäße, so dass die Schläuche nach unten gebogen sind und durch das Gefälle den Ablauf der in den Schläuchen kondensierten Flüssigkeiten erleichtern. Zwischen Abdampf- und Auffanggefäße wurde ein ¼-Zoll PTFE-Hahn (Saville) eingebaut, um den Luftdurchlass zu regulieren bzw. wenn nötig abzuklemmen. Die nun deutlich verbesserte Konstruktion der Deckel der Abdampfapparatur-Gefäße ist in Abbildung 22 gezeigt. In den weiteren Abbildungen sind andere konstruktive Details erläutert. Abbildung 26 zeigt die optimierte Apparatur in ihrer Gesamtheit.

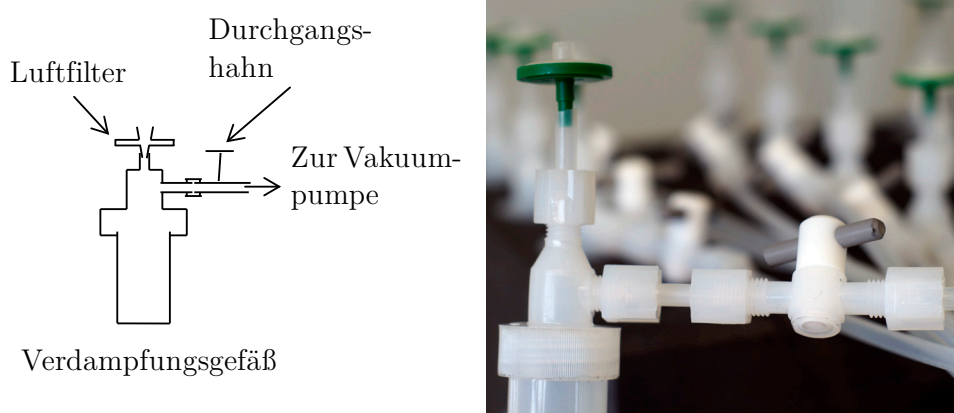


Abbildung 22: Skizze und Abbildung des Deckelaufbaus für die Probenvorbereitung.

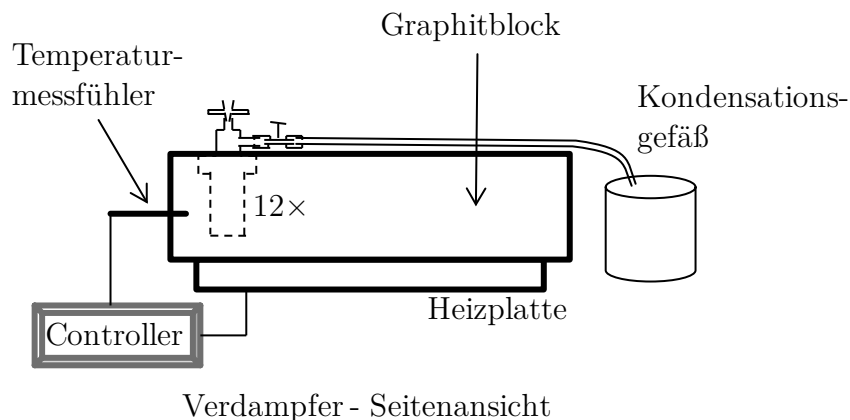


Abbildung 23: Seitenansicht der Abdampfapparatur.

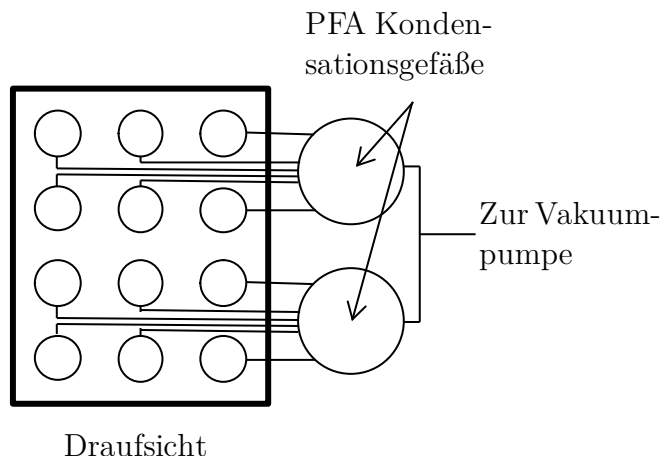


Abbildung 24: Schematische Draufsicht der Verdampfungsapparatur.
Tatsächlich haben alle Schläuche zwischen Abdampf- und Kondensationsgefäßen dieselbe Länge.

In diesem Aufbau erfolgt die Verdampfung vor allen Dingen thermisch und nicht durch Einwirkung eines Gasstroms. Die Apparatur wird dennoch mit einem konstanten Luftstrom betrieben, um den Transport von Matrix und Lösung zu ermöglichen. Der Luftstrom musste aber noch reguliert und die Ansaugung von Partikeln bestmöglich vermieden werden. Dafür wurden an den oberen Schraubverschlüssen der Deckel kurze PFA-Schlauchenden eingeschraubt, in die Spritzenvorsatzfilter eingesetzt wurden. Als Filtermaterial wurde säureresistentes PTFE mit der kleinstmöglich erhältlichen Porengröße von $0.2\ \mu\text{m}$ und – um den Gasfluss und Kontamination mit Partikeln möglichst gering zu halten – dem kleinsten verfügbaren Durchmesser von 13 mm ausgewählt. Die Durchflüsse in Abhängigkeit von der Position im Graphitblock bei überall geöffneten Hähnen und Verwendung von Filtern mit 13 mm Durchmesser sind in Abbildung 25 links gezeigt. Sie sind bereits wesentlich gleichmäßiger als der Volumenstrom im Originalzustand der Apparatur, der größte Wert unterscheidet sich vom kleinsten dennoch um den Faktor 2. Das führte ebenfalls zu sehr unterschiedlichen Eindampfzeiten. Im nächsten Schritt wurde die Filtergröße auf 25 mm erhöht. Die Durchflussraten sind nun fast identisch.

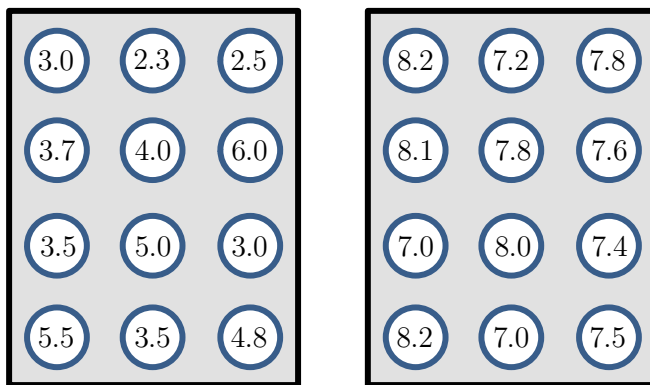


Abbildung 25: Gasdurchflussrate an den einzelnen Positionen der Abdampfapparatur mit Filtern mit 13 mm Durchmesser (links, relative Einheiten) und 25 mm Durchmesser (rechts, in $10^{-1} \text{ L min}^{-1}$)

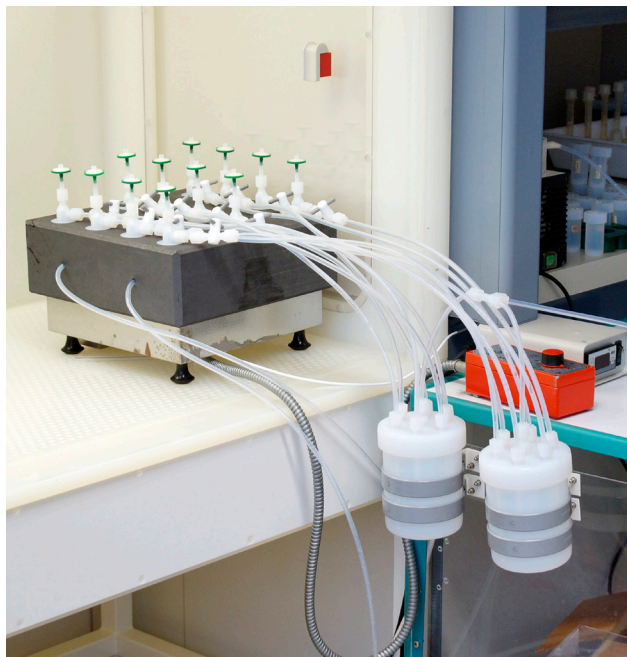


Abbildung 26: Abdampfapparatur in ihrer Gesamtheit.
Der Graphitblock steht in einer Laminarflowbox. Die Kondensationsgefäße sind am Tisch vor der Apparatur montiert. Im Hintergrund rechts steht die Vakuumpumpe im Abzug.

Die Verdampfung von 1 g Silicium und dessen Aufschlusslösung gelingt so in ca. 4 h bei 100–150 °C. Höhere Temperaturen sollten wegen des möglichen Analytverlustes vermieden werden.

Sicherheitshinweis: Bei zu steiler Temperaturrampe oder größeren Mengen Silicium können die Schläuche durch kondensierende Matrix verstopfen. Hierbei kann sich in-

nerhalb des Gefäßes ein Überdruck ausbilden, durch den beim Öffnen die flusssäurehaltige Lösung explosionsartig entweicht. Bei Beachtung des im Anhang dargestellten Protokolls gelingt die Prozedur jedoch problemlos.

1.2 Charakterisierung des Aufbaus

Der wesentliche Vorteil des Aufbaus ist, dass er die Probenpräparation quasi als Ein-Topf-Methode und dabei ein kontinuierliches Arbeiten der Verdampfungsapparatur ermöglicht. Eine Einwaage von 1 g Si benötigt zum Auflösen ein Säurevolumen von rund 13 mL, welches ideal in die 30 mL-PFA-Gefäße passt, für die der Graphitblock ausgelegt wurde. Bei halber Füllhöhe ist der Kontakt der Flüssigkeit zur vorbeiströmenden Luft und damit die Kontaminationsgefahr klein.

Im Gegensatz zu einem Mikrowellenaufschluss, wie zum Beispiel von Han berichtet [276], benötigt dieser Aufbau keine gesonderten "Inlets", also an die Mikrowelle angepasste Probengefäße, die zwischen jedem Aufschluss gereinigt werden müssten. Zur Zeit der Niederschrift waren diese Inlets nur aus PTFE gefertigt erhältlich, welches schwerer zu reinigen ist und höhere Verschleppungseffekte zeigt als PFA. Bei dem in dieser Arbeit vorgestellten Aufbau hingegen sind die Verdampfungsgefäße die Aufschlussgefäße selbst und aus PFA gefertigt. Der Aufschluss erfolgt dabei in den 30 mL-Gefäßen mit normalem Schraubverschlussdeckel. Zum Abdampfen von Matrix und Säure reicht es, den Deckel durch den an der Abdampfapparatur zu ersetzen. Durch Wärme und Lufttransport kommt es zu keinem Rückfluss von Probenbestandteilen aus dem Deckel ins Aufschlussgefäß. So können gleichzeitig mehrere Aufschlussreihen aufgelöst und direkt nacheinander abgedampft werden, ohne dass es einer Reinigung der Verdampfereinheit bedarf. Nach jedem Aufschluss gründlich gereinigt werden müssen nur die Aufschlussgefäße, die in entsprechenden Stückzahlen je nach Bedarf des Labors angeschafft werden können. Dadurch wird das Verfahren durch die Anzahl der Aufschlussgefäße limitiert, die deutlich günstiger und flexibler in der Anschaffung sind als die PFA-Teile für die Aufschlussapparatur oder die Aufschlussapparatur selbst

1.3 Optimierung des Aufschlusses und Matrixverdampfung

Das Auflösen von Silicium erfolgt wie in der Einführung Teil B - 9.1.1 beschrieben mit einer Mischung aus Fluss- und Salpetersäure. Die höchste Ätzrate wird bei einer 2:1-Mischung dieser Säuren in ihren kommerziell erhältlichen, konzentrierten, azeotrop siedenden Gemischen von respektive ca. 40 und 65 % erreicht [342]. Das vollständige Auflösen gelingt aber mit mehr Zeitaufwand auch mit anderen Mischungsverhältnissen, wie im Folgenden berichtet wird. In der Praxis sollte dabei für eine kontrollierte Reaktion eine Säure vorgelegt und die andere langsam zugegeben werden. In dieser Arbeit wurde, wenn nicht anders erwähnt, Flusssäure vorgelegt und Salpetersäure zugetropft. Das sollte optimalerweise unter Kühlung geschehen, um die Reaktion gut zu kontrollieren. Bei zu schneller HNO_3 -Zugabe steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zu stark, bei zu langsamer Zugabe wird sie überproportional verlangsamt, da die Reaktion selbst autokatalytisch ist und durch bei der Auflösung gebildete NO_x -Spezies beschleunigt wird [343-345], die sich bei zu langsamer Zugabe zersetzen oder verflüchtigen. Es hat sich gezeigt, dass die Zugabe der Salpetersäure für optimale Ergebnisse innerhalb von maximal 3 h erfolgen sollte. Diese kann durch entsprechende Pumpen auch automatisiert werden.

Zunächst wurde eine möglichst vollständige Matrixverdampfung unter Vermeidung des vollständigen Eintrocknens angestrebt. Dies wurde durch eine dreifache Zugabe von je 1 mL Wasser oder verdünnter Säure während des Abdampfprozesses, kurz vor der vollständigen Trockne, erreicht. Die Zugabe erfolgte über den oberen Schraubverschluss, indem der Luftstrom durch Zudrehen des Hahns abgestellt und der Filter entfernt wurde. Die durch mehrfache Zugaben erreichte Abtrennung der Si-Matrix erreichte 99.8–99.9 %, was für besonders matrixsensitive und auf kleine Volumina ausgelegte Methoden wie die ETV-Kopplung oder TXRF von Vorteil ist. Für die Routineanalytik mit hohem Probendurchsatz war diese Prozedur jedoch zu aufwendig und unpraktikabel, vor allem da der richtige Zeitpunkt der Zugabe nur schwer abgeschätzt werden konnte.

Im weiteren Verlauf zeigte sich während der Experimente zur Optimierung des Auflöseprozesses, dass die Vollständigkeit der Matrixverdampfung vor allem von der Menge und dem Verhältnis der zugesetzten Säuren abhing. Im oberen Beispiel mit bis zu

99.9 %iger Verdampfung wurden 0.5 g Si in 4 mL HF und 2 mL HNO₃ aufgelöst, was erst durch eine Heizphase von 1.5 h bei 120 °C in abgeschlossenen Aufschlussgefäßen vollständig gelang. Dabei setzte sich jedoch bereits ein siliciumhaltiger, gelartiger Belag am Deckel ab. Eine Erhöhung der Säuremenge beschleunigte den Auflösungsprozess und machte das Erwärmen obsolet, führte jedoch teilweise zu großen Rückstandsmengen nach dem Eindampfen. Verschiedene Teilproben der mit unterschiedlichen Säuremischungen erhaltenen Rückstände wurden mittels Röntgendiffraktometrie untersucht (s. Abbildung 27), alle bestanden aus Ammoniumhexafluorosilikat (NH₄)₂SiF₆, wobei das Ammonium aus der Reduktion der Salpetersäure stammt [346]. Im weiteren Verlauf konnte daher auf die photometrische Bestimmung des Siliciums verzichtet werden und es war ausreichend, die Größe und Masse des Rückstandkuchens zu bestimmen.

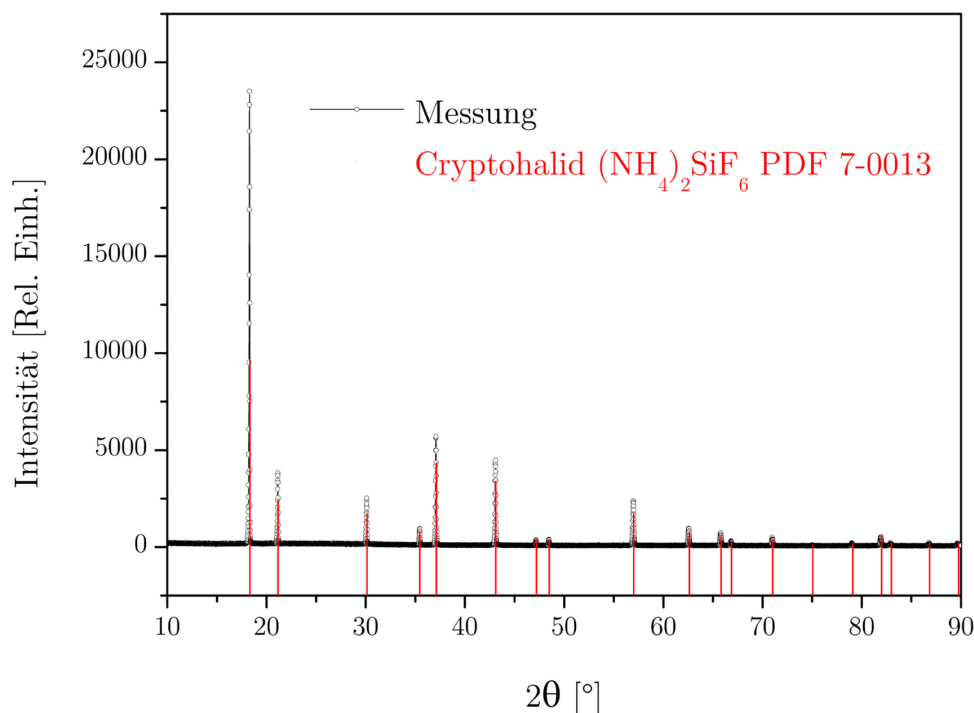


Abbildung 27: Röntgendiffraktogramm der trockenen Si-Abdampfrückstände.

In systematischen Versuchen wurden dafür je 1 g Si unter verschiedensten Bedingungen und Säuremischungen aufgelöst. Das HF:HNO₃-Verhältnis wurde zwischen 1:0.2 und 1:1.5 variiert. In einigen Fällen wurde zur Vergrößerung des Volumens und Ver-

längerung der Evaporationsdauer nachträglich Wasser zur Lösung zugegeben. In einigen Fällen musste der Aufschluss erwärmt werden, um das vorgelegte Silicium vollständig aufzulösen. Es wurde anschließend bei 80 °C oder 150 °C abgedampft. Die detaillierten Ergebnisse sind im Einzelnen tabellarisch im Anhang (Teil E - Kapitel 2) zu finden. Zusammenfassend lässt sich sagen:

- Si konnte oft dann (fast) rückstandsfrei abgetrennt werden, wenn vor dem eigentlichen Abdampfen das geschlossene Gefäß zur Beschleunigung der Auflösung erwärmt wurde. Das führte jedoch zur Ablagerung von $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ -Gel am Gefäßdeckel, welches vor dem Verdampfen aufwendig wieder in Lösung gebracht werden musste.
- Die Abdampfung bei 80 °C statt 150 °C ist in der Regel vollständiger.
- Eine größere Menge HNO_3 als im rechnerisch "optimalen Verhältnis" 2:1 $\text{HF}:\text{HNO}_3$ wirkt sich in den meisten Versuchen positiv auf die Matrixentfernung aus.
- Umgekehrt wirken sich größere Mengen HF *immer* negativ auf die Matrixabtrennung aus.
- Eine Zugabe von Wasser zur Volumenvergrößerung vor dem Abdampfen kann sich positiv auf die Vollständigkeit der Abdampfung auswirken, wenn das Wasser erst nach Auflösen des Si zugegeben wird.

Die vorteilhaften Wirkungen der Wasserzugabe auf die Matrixabtrennung sind nicht eindeutig geklärt, die Transportverbesserung durch ein höheres zur Verfügung stehendes, zu evaporierendes Volumen der Lösung ist hier eine wahrscheinliche Ursache. Ein Überschuss Flusssäure verschiebt das Gleichgewicht der Reaktion



auf die rechte Seite, wonach der Austausch der Kationen durch Ammonium erfolgen kann. Hexafluorokieselsäure und Ammoniumhexafluorosilikat verdampfen erst bei rund 100 °C durch Zersetzung. Bei einer Temperatur des Graphitblocks von 150 °C wird diese eventuell innerhalb des Verdampfungsgefäßes nicht erreicht (beispielsweise durch

Kühlung durch den Luftstrom) oder die Zersetzung läuft zu langsam ab. Eine höhere Temperatur ist wegen der Zersetzung von Mannitol, welches als Komplexbildner für Bor zugegeben wird, zu vermeiden.

Eine Säurezugabe am Minimum des Erforderlichen ist aber hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit nicht praktikabel. Ein guter Kompromiss zwischen Geschwindigkeit und Matrixentfernung wird schließlich mit 8.5 mL HF und 4.5 mL HNO₃ erreicht. Dabei wird in der Regel rund 99 % der Matrix entfernt, was für die Standardprozedur mit Verdünnung auf 30 mL (s. Anhang Teil E - Kapitel 1) ausreicht. Für besonders matrixempfindliche Methoden wie die TXRF haben sich Mischungen von 8.2 mL HF und 4.5 mL HNO₃ bewährt.

1.4 Blindwerte in Abhängigkeit der Abdampfzeit

Wie gezeigt wurde, war die langsamere Verdampfung bei 80 °C hinsichtlich der Matrixentfernung bei den meisten Versuchen vorteilhafter. Das Ergebnis des Vergleichs der Analytkonzentrationen zwischen Lösungen, die 5 oder 18 h dem durch die Vakuumpumpe erzeugten Luftstrom ausgesetzt waren, ist für einige Elemente in Tabelle 7 als Quotient der durchschnittlichen Gehalte $w(18\text{ h})/w(5\text{ h})$ dargestellt. Zusätzlich wurde noch der Faktor zwischen den Säureblindwerten und den über 5 h abgezogenen Proben ermittelt. Für alle nicht gezeigten Elemente betrug der Faktor ca. 1, es gab also keinen Einfluss des Luftstroms, oder die gemessenen Gehalte lagen zu nahe an der Gerätebestimmungsgrenze für eine verlässliche Aussage.

Ein hoher Quotient von 5 h/SBW zeigt einen Verunreinigungseintrag schon beim Einfüllen der Proben an, einer bei 18 h/5 h eine Übertragung über die Luft. In beiden Fällen fallen sie bei Bor besonders hoch aus. Der Grund dafür könnte in borhaltigen Zusätzen im Luftfilter der Laminarflowbox liegen [347]. Über die Zeit werden besonders ubiquitäre Elemente der Laborluft eingetragen: Alkalimetalle und Werkzeugmetalle wie Fe und Al. Die Herkunft des hohen Eintrags von As blieb ungeklärt.

Die deutliche Zunahme der Analytblindwerte wurde als zu großes Problem angesehen. Der kürzeren Heizzeit bei höherer Temperatur wurde daher der Vorzug gegeben.

Tabelle 7: Änderungen des Gehalts zwischen Lösungen unterschiedlicher Abdampfdauer als Quotient.

Element	Quotient	Quotient
	18 h/5 h	5 h/SBW
B	3.3	5.3
Na	1.7	0.9
Al	5.0	1.0
Cr	3.0	1.2
Fe	2.0	1.2
As	4.2	1.2
K	1.7	1.2

1.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, wie eine kommerzielle Verdampfungsapparatur für allgemeine Probenanreicherung deutlich verbessert werden konnte, so dass sie für die Silicium-Matrixabdampfung überhaupt erst nutzbar ist.

Der optimierte Aufbau besteht vollständig aus PFA und PTFE und ist somit leicht und effizient zu reinigen und minimiert den Blindwerteintrag. Durch geschicktes Ausnutzen der gleichen Gefäßform für Aufschluss- und Verdampfungsgefäße erlaubt der Aufbau eine Ein-Topf-Herangehensweise, in der die Proben in 30 mL-PFA-Gefäßen aufgeschlossen und zum Verdampfen der Matrix und der Lösung nur die Deckel der Gefäße getauscht werden müssen. Die schwer zu reinigenden Teile der Abdampfapparatur selbst kommen dabei nicht mit den Lösungen in Kontakt. Nur die vergleichsweise günstigen Aufschlussgefäße müssen nach jedem Aufschluss gründlich gereinigt werden.

Die optimalen Bedingungen für den Aufschluss wurden ermittelt. Sie liegen bei 8.5 mL HF, 4.5 mL HNO₃ bei einem Aufschluss von 1 g Si, wobei die Flusssäure vorgelegt und die Salpetersäure innerhalb von 2–3 h zugetropft wird. Die Abdampfung erfolgt über ca. 4 h, davon 1 h bei 110 °C Blocktemperatur, und ca. 3 h bei 150 °C bis zur Trockne, erkennbar an der ausbleibenden Kondensation in den Schläuchen. Sofortige Abdampfung bei 150 °C kann zur Verstopfung der Schläuche mit Ammoniumhexafluorid führen, was bei kontrolliertem Temperaturgradienten unterbleibt.

Kapitel 2: Lösungsanalytik mit ICP-SFMS

2.1 Säureblindwerte

Besonderes Augenmerk während der Messungen mit ICP-MS und der Probenpräparation fiel den Säureblindwerten zu. Sie haben besondere Bedeutung für:

- die Überwachung der Veränderung des Geräteblindwertes über kürzere Zeiträume; bspw. die Kontrolle der Auswaschzeiten nach der Messung konzentrierterer Proben.
- die Kontrolle der Reinheit der Säurecharge im Vergleich zu anderen Aufschlussreihen.
- den Vergleich mit den Methodenblindwerten: Beitrag des Blindwerts bezüglich Probenpräparation und Identifizierung von Eintragswegen.
- die Normierung der Signale, daher insbesondere als Basis zur Korrektur über die internen Standards. Die Säureblindwerte erhielten die gleiche Zugabe an IS wie die Proben, wurden aber stets frisch hergestellt und direkt gemessen. Indem man Säureblindwerte statt Probenlösungen als Basis für die Messwertkorrektur mittels internem Standard heranzieht, werden Fehler durch mögliche Verluste der Lösung bei der Probenpräparation korrigiert.

Noch verbessert werden kann diese Korrektur, indem als Basis auch noch ein speziell in einem getrockneten Röhrchen hergestellter Säureblindwert verwendet wird. Durch die Trocknung werden zwar Verunreinigungen eingetragen, die den Blindwert verfälschen (s. Abschnitt 2.4), so dass diese Lösung nicht als Blindwert im eigentlichen Sinne verwendet werden kann; die Elemente des internen Standards sind davon jedoch nicht betroffen. Im Gegenzug kann die Herstellung dieses Basis-Säureblindwerts zur Signalnormierung aber sehr exakt erfolgen. Die Herstellung erfolgt über kalibrierte Pipetten, ohne störende Flüssigkeitsreste aus dem Spülprozess mit unbekanntem Volumen. Auf diesem Weg kann schließlich auch die relativ hohe Unsicherheit durch die ungenaue Skalierung der Messröhrchen deutlich verringert werden.

In der Regel waren die Veränderungen der Säureblindwerte über die Zeit marginal. Bei gelegentlich auftretenden Unregelmäßigkeiten konnte die Ursache mit ihrer Hilfe schnell ermittelt werden. Aus diesen Beobachtungen dauerhaft abgeleitete Veränderungen betrafen vor allem die Auswaschzeiten, die sich von Element zu Element unterschieden. Insbesondere Wolfram ließ sich erst nach längerem Spülen vollständig aus dem ICP-MS-System entfernen. So wurde eine zehnminütige Auswaschzeit nach dem Feintuning der Massenkalkulation und eine Erhöhung der Spülzeit zwischen zwei Proben auf zwei Minuten im Autosamplerbetrieb eingeführt.

Die Herstellung mehrerer unabhängiger Säureblindwerte und jeweils mehrfaches Messen während der Sequenz ist somit essentiell für ein gutes Messergebnis.

2.2 Auswahl der internen Standards

Zur Ermittlung von geeigneten internen Standards wurde eine reine Silicium-Aufschlusslösung mit einem Säureblindwert und einer mit einem Multielementstandard aufgestockten Siliciumlösung verglichen. Beim Vergleich mit dem Blindwert wird deutlich, welche Elemente außer denen für die Solarindustrie besonders interessanten in den Messlösungen zu erwarten sind. Der Vergleich mit dem Multielementstandard erweitert diese Information um den ungefähren Gehalt, der zu erwarten ist, und berücksichtigt Unterschiede in Isotopenhäufigkeit und Empfindlichkeit. Als Kandidaten für den internen Standard wurden ^9Be , ^{89}Y , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{175}Lu , ^{185}Re , ^{231}Pa , ^{232}Th und ^{238}U identifiziert (Tabelle 8). Diese Isotope zeigten eine sehr gute Empfindlichkeit und geringe Störungen bzw. weitestgehende Abwesenheit in Blindwerten und Silicium.

Das Ansprechverhalten des Detektors und auch der Transport durch die Ionenoptik sind stark von der Masse der Ionen abhängig. Die effektive Bandbreite der interessierenden Analyten reicht von 7 bis 208 u (atomare Masseneinheit). Die Verwendung von noch schwereren Elementen als IS ist damit nicht vorteilhaft, aber eine Auswahl mehrerer Elemente über den gesamten Massenbereich verbessert die Korrektur. Im niedrigen Massenbereich eignet sich Beryllium ausgezeichnet. Im mittleren Bereich bietet sich Yttrium trotz seines Vorkommens in Silicium an, da die Gehalte relativ gering sind und nicht zu erwarten war, dass sie sich im Konzentrationsbereich der IS-Zugabe bewegen.

Physikalisch-chemisch unterscheiden sich Cer und Praseodym kaum, Praseodym ist aber ein monoisotopisches Element, bildet somit weniger Interferenzen und zeigt eine deutlich höhere Empfindlichkeit. Lutetium bildet keine relevanten Interferenzen und zeigt eine gute Empfindlichkeit und wurde daher als IS zur Korrektur der Signale der schwereren Elemente angewandt. Die Ionisierungsenergien aller vier Elemente liegen nah an denen der Analyte.

Tabelle 8: Vergleich der Signale der IS-Kandidaten.

BW = Blindwert, Std = Standard. Konzentration des Standards: 1 ng L⁻¹

Isotop	Signal BW /cps	Signal Si /cps	Signal Std /cps	Std/Si
⁹ Be	446	455	37287	82
⁸⁹ Y	497	4825	400459	83
¹⁴⁰ Ce	896	2897	266502	92
¹⁴¹ Pr	454	791	494110	625
¹⁷⁵ Lu	21	45	687033	15233
¹⁸⁵ Re	9	97	224270	2307
²³¹ Pa	0	3	62133	20711
²³² Th	80	202	340724	1686
²³⁸ U	131	370	529200	1429

Die übliche Konzentration der Analyte in den fertig verdünnten Messlösungen bewegte sich im unteren oder sub-µg L⁻¹-Bereich. Die Signale des IS sollten nicht um Größenordnungen höher, aber trotzdem gut vom Untergrund unterscheidbar und stabil zu messen sein. Als adäquat wurde eine Konzentration von 8 µg L⁻¹ erachtet, die in allen Versuchen verwendet wurde.

Ein eindrucksvolles Beispiel für so erreichte Korrekturen bei Gerätefehlfunktionen stellt Abbildung 28 dar. In der Messung einer Standardadditionsreihe von einer reinen Si-Lösung und drei Aufstockungen kam es am ICP-MS zu einer fehlerhaften Umschaltung der Auflösungsspalte, wodurch der Ionenstrom nicht genau durch die Spalte geleitet und teilweise abgeblockt wurde. Die Verwendung des IS erlaubte trotzdem eine sehr gute Kalibrierung.

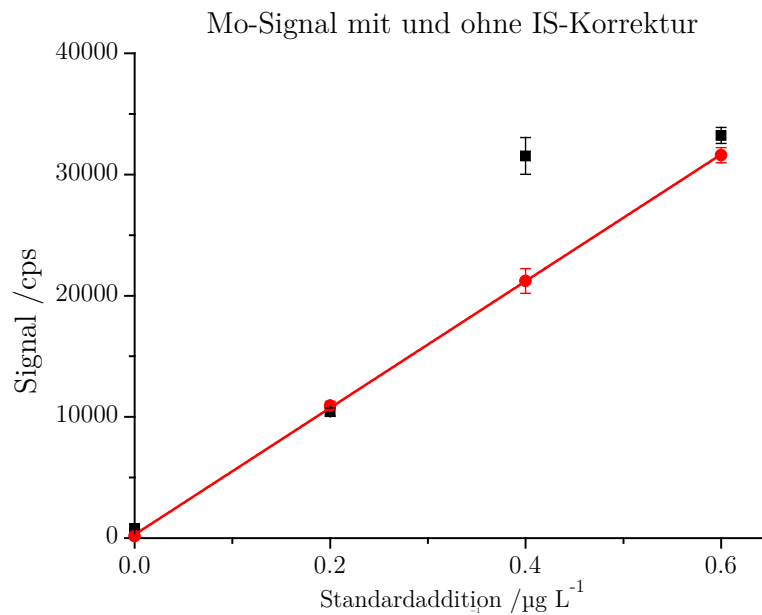


Abbildung 28: Beispiel für die Korrektur der Signalintensität durch den internen Standard bei einer Gerätefehlfunktion.
Schwarz = ohne Korrektur; rot = korrigiert mit Kalibriergerade, $R^2 = 0.9999$.

2.3 Isotope, Interferenzen und Auflösungen

Zum Sammeln möglichst vieler Informationen und zur Absicherung der Ergebnisse wurden möglichst viele sinnvoll messbare, daher ungestörte und in ausreichendem Anteil natürlich vorkommende Isotope der interessierenden Elemente gemessen, insbesondere auch in mehreren Auflösungen. Es zeigte sich, dass eine ganze Reihe von prominenten Interferenzen für die Messungen keine Rolle spielten, da die Gehalte in typischem Solarsilicium zu klein sind. Die meisten Interferenzen wurden wie erwartet durch Ar, Si, N, O, H sowie binäre Verbindungen dieser Elemente verursacht, aber es zeigte sich auch, dass nicht alle Analyte in der zu Beginn der Arbeit vorgeschlagenen Analytliste störungsfrei gemessen werden konnten.

So konnte ^{44}Ca nicht neben Strontium gemessen werden, da $^{88}\text{Sr}^{++}$ das Signal deutlich und nicht trennbar überlagerte. Die zweite Ionisierungsenergie von Strontium liegt mit 11.03 eV weit unter der des Argons (15.76 eV) und Sr^{++} ist deswegen zu einem hohen Anteil im Plasma vorhanden. Da Ca wesentlich wichtiger und in größeren Men-

gen in Silicium vorhanden ist, wurde diesem der Vorzug gegenüber Sr gegeben und letzteres aus der Analytliste entfernt.

Auch unerwartete höhere polyatomare Interferenzen wurden beobachtet. So konnte ^{96}Mo nicht in niedriger Auflösung gemessen werden, weil es von $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ ($R = 6398$) und $^{40}\text{Ar}^{28}\text{Si}^{28}\text{Si}$ ($R = 8297$) überlagert wurde. Bei Molybdän stehen jedoch glücklicherweise zahlreiche, ungefähr gleich häufig vorkommende und ungestörte Isotope zur Verfügung.

Im Gegensatz dazu waren einige Isotope trotz rechnerisch vorhandener Störungen gut messbar, da die Kombination der Isotopenhäufigkeit der Störungen vernachlässigbar klein war oder mit anderen Einstellungen kontrolliert werden konnte. Zum Beispiel konnte ^{68}Zn bei genauer Kontrolle des Spektrums, der Auflösungen und des Massenoffset-Feintunings auch in mittlerer Auflösung gemessen werden, da routinemäßig nur 80 % der Peakfläche rund um das Peakmaximum integriert wurden. Eine ausführliche Auflistung aller gemessenen Isotope mit ihren Störungen und der benötigten Auflösung findet sich in Tabelle 49 im Anhang.

2.4 Blindwertverringering durch Reinigung der Messröhrchen

Die drei getesteten Varianten der Röhrchenvorbehandlung (keine, gereinigt, gereinigt und getrocknet) zeigten erwartungsgemäß bei den meisten untersuchten Analyten aufgrund deren geringem Anteil in Geräten und Laborluft keine nennenswerten Unterschiede oder bewegten sich am Rand der Gerätebestimmungsgrenze. Gegenbeispiele sind in Tabelle 9 gezeigt.

Einige der Werte liegen unter den aus den Säureblindwerten berechneten Nachweisgrenzen und zeigen entsprechend teils durch Überkorrektur erhaltene negative Gehalte. Der Reinigungseffekt wird bei Betrachtung der Unterschiede zu den neuen, unbehandelten Röhrchen, besonders bei den für die Solarindustrie so wichtigen Elementen Fe, P und Cu deutlich. Eine nachfolgende Trocknung verschlechtert das Ergebnis wieder. Insbesondere Calcium und das zuvor völlig unauffällige Zink zeigen nun sehr große und variierende Gehalte. Bei Zink bleibt auch nach Entfernung des größten Werts nach

dem Ausreißertest nach Grubbs (Signifikanzniveau 0.01) ein Gehalt von $47 \pm 46 \text{ ng L}^{-1}$.

Die Trocknung der Röhrchen wäre vorteilhaft zur Verringerung der Unsicherheit der Messergebnisse, da alle Zugaben mit kalibrierten Pipetten durchgeführt werden könnten. Bei nur gespülten Röhrchen verbleibt ein Rest an Flüssigkeit, so dass die Graduierung der Messröhrchen zum Auffüllen herangezogen werden muss. Unter dem Aspekt der Verunreinigung im Trocknungsprozess ist jedoch von dieser Vorgehensweise für die Proben abzuraten. Der Graduierungsfehler kann trotzdem weitestgehend korrigiert werden, indem ein getrocknetes Messröhrchen für die Referenz der Korrektur mittels IS verwendet wird (s. Abschnitt 2.1). Alternativ könnte eine gravimetrische Zugabe erfolgen, die notwendige Erfassung des Leergewichts der unbehandelten Röhrchen vor der Reinigung würde den präparativen Aufwand jedoch unverhältnismäßig erhöhen.

Tabelle 9: Gehalte und Standardabweichung in ng L^{-1} von Blindwertlösungen nach 72 h Lagerung in unterschiedlich vorbehandelten Röhrchen.
 $n = 7$. NG = instrumentelle Nachweisgrenze

Element	Wie geliefert	Gereinigt	Gereinigt & getrocknet	NG
Na	84 \pm 26	10 \pm 17	-17 \pm 114	190
Cu	55 \pm 12	2.6 \pm 2.4	9 \pm 6	4
Fe	554 \pm 479	5.8 \pm 4.0	41 \pm 84	16
P	936 \pm 178	-10 \pm 35	137 \pm 76	100
Ti	54 \pm 14	22 \pm 19	14 \pm 16	35
Zn	-6 \pm 7	-3 \pm 7	195 \pm 392	22
Ca	1010 \pm 136	-20 \pm 30	234 \pm 334	22

2.5 Blindwertreduzierung am Messgerät

Die Beiträge der Blindwerte des Messgeräts, also nicht durch Probenpräparation und Säuren eingetragene, entstehen durch Memoryeffekte vorhergehender Probenläufe und metallische Bauteile des ICP-MS-Geräts. Sie lassen sich in der Regel kaum gezielt re-

duzieren. Die Memorysignale können bestenfalls durch lange, in der Praxis nicht praktikable Spüldauern verringert werden. Die metallischen Bestandteile des Massenspektrometers tragen nur zu einem geringen Teil zum Blindwertsignal bei, mit Ausnahme des Konenmaterials. Die Konen werden durch hohe Temperaturen und ständigen Partikelstrom hohen Belastungen ausgesetzt, was zu einem Materialabtrag und erhöhtem Signal der entsprechenden Elemente, in diesem Fall Nickel, im Spektrum führt. Diese Blindwertbeiträge können durch gezielt aufgebraachte Ablagerungen auf den Konen reduziert werden, beispielsweise auch von Silicium [348], indem eine entsprechende Lösung ins Plasma zerstäubt wird. Die Restgehalte an Silicium in den Messlösungen waren jedoch zu gering für die Ablagerung einer ausreichenden Schutzschicht, daher wurde bei Bedarf eine Si-Standardlösung (1 g L^{-1} ICP-MS-Standardlösung von Merck) für 15–30 min eingebracht. Das senkte das Ni-Signal von 5000 auf rund 500 cps in der mittleren Auflösung.

2.6 Erhöhung der Messempfindlichkeit durch Desolvatisierung

Die Eignung des APEX HF Desolvatisierungssystems zur Matrixentfernung und Signalverstärkung in der ICP-MS sollte überprüft werden.

2.6.1 Auswaschversuche mit Bor

Die Auswaschversuche wurden mit Bor-Standards durchgeführt, weil Bor üblicherweise das Element mit den höchsten Gehalten in den Proben war und Memory-Effekte zeigte. Noch deutlich stärkere Memory-Effekte weisen Wolfram und Molybdän auf, die zur endgültigen Beurteilung der benötigten Auswaschzeit herangezogen werden sollten.

In Abbildung 29 sind die Signalverläufe der Auswaschversuche für 1 %ige HNO_3 zwischen klassischem PFA- und dem Apex-System in direktem Vergleich gezeigt. In beiden Fällen bricht das Bor-Signal nach Herausnahme der Kapillare aus der Probenlösung stark ein. Die Empfindlichkeit ist beim Apex-System ungefähr doppelt so groß. Interessanter ist die Betrachtung der Zone nach dem ersten Signaleinbruch (Abbildung 30).

Bor-Auswaschversuch - Übersicht

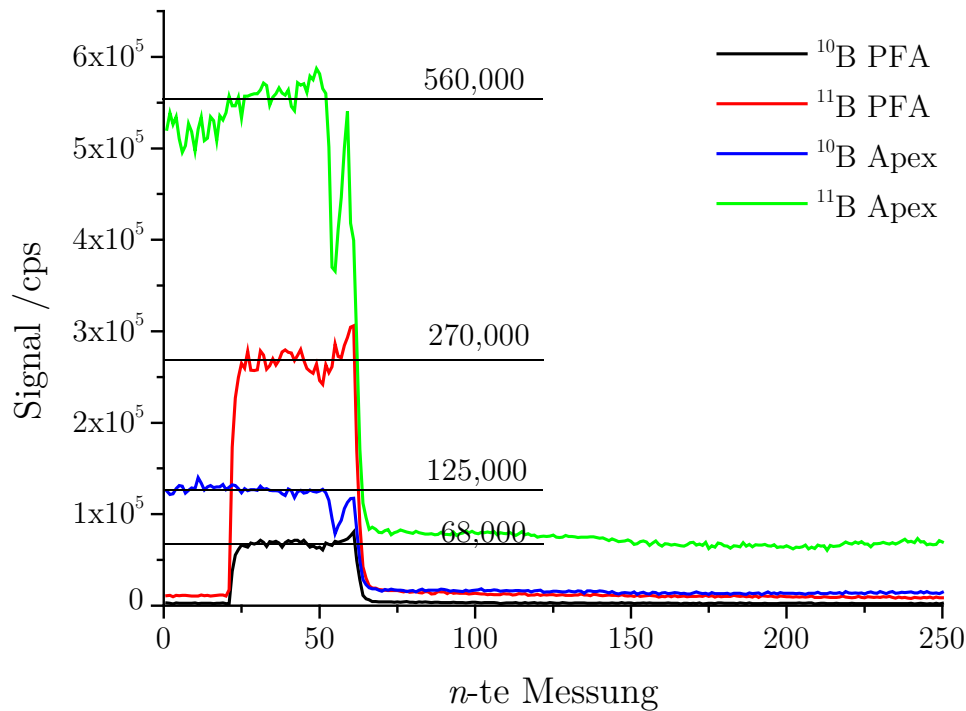


Abbildung 29: Bor-Auswaschversuch zwischen PFA- und Apex-System.
250 Einzelmessungen entsprechen rund 15 Minuten. Aufgenommen in mittlerer Auflösung.

Nach dem ersten Signaleinbruch ist noch eine stetige Signalabnahme bis zum Erreichen eines Plateaus zu beobachten. Dieses Plateau wird beim PFA-System schneller erreicht, beim Apex-System ist sogar wieder eine Zunahme des Signals zu bemerken. Allgemein ist das Signal des Apex-Systems wesentlich instabiler. Weiterhin ist das Untergrundsignal des Apex-Systems am Ende der Spülzeit deutlich höher als beim PFA-System, was nicht auf die allgemeine Signalverstärkung zurückgeführt werden kann: Während diese beim Standard einem Faktor von ca. 2 entsprach, ist der Untergrund beim Apex-System rund sechs bis sieben Mal höher, obwohl das Apex-System zuvor gründlich gereinigt und gespült wurde.

Eine interessante Beobachtung zeigt sich beim Vergleich des Auswaschverhaltens beim Spülen mit reinem Wasser anstatt der verdünnten, 1 %igen HNO_3 (Abbildung 31). Einerseits ist das Signal bei Wasser deutlich geringer, was für eine deutliche Kontamination der Säure spricht, andererseits ist die benötigte Auswaschzeit viel länger und das Signal erreicht auch nach zehn Minuten Spülzeit kein Plateau.

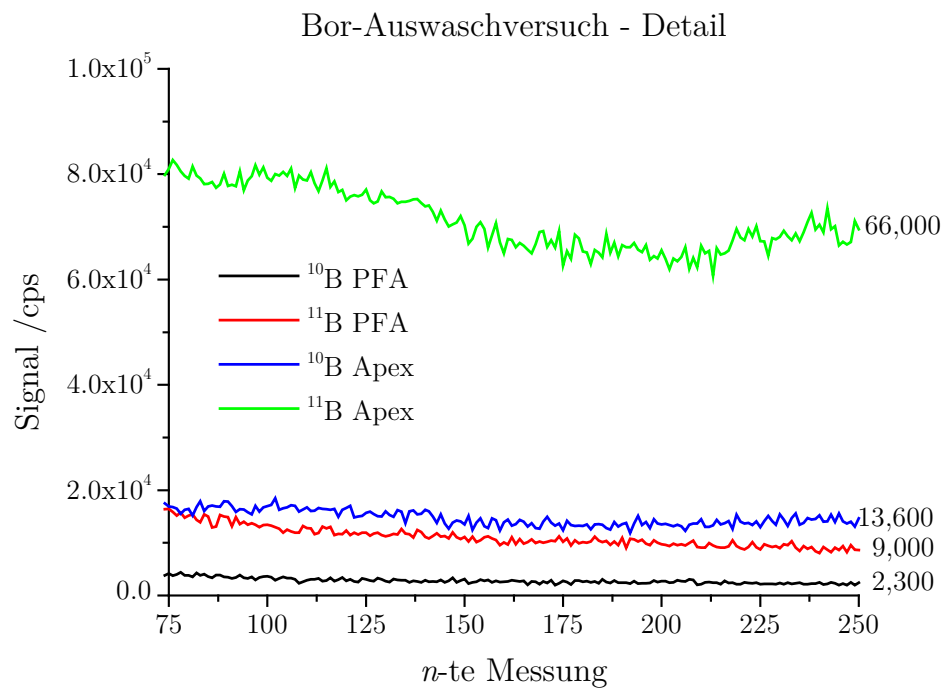


Abbildung 30: Detail des Bor-Auswaschversuchs zwischen PFA- und Apex-System.

175 Messungen entsprechen rund 10 Minuten. Aufgenommen in mittlerer Auflösung.

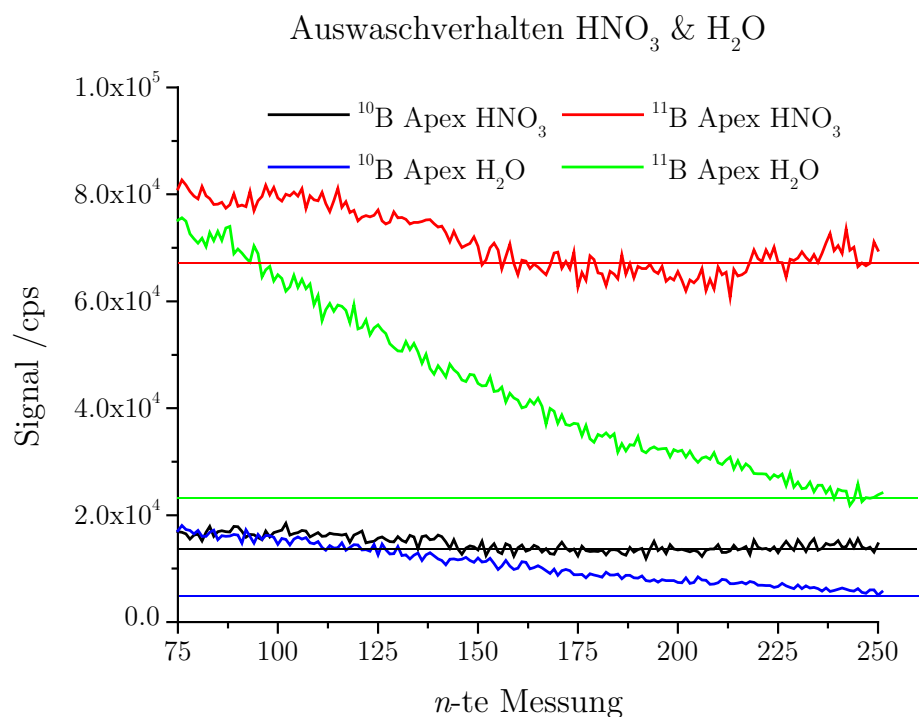


Abbildung 31: Auswaschverhalten beim Spülen mit verdünnter HNO_3 oder reinem Wasser.

2.6.2 Vergleich von Signalintensitäten, Oxidraten und Untergrund

In Tabelle 10 sind einige Ergebnisse für Signalintensität, -stabilität und Oxidraten bei verschiedenen Einstellungen am Apex gezeigt. Die Stickstoffzufuhr konnte nur mittels Vordruck und Stellschraube eingestellt werden, die genaue Flussrate blieb daher nicht bekannt, bewegte sich aber im unteren mL min⁻¹-Bereich.

Tabelle 10: Signalintensitäten, -stabilitäten und Oxidraten bei verschiedenen Einstellungen am Apex.

Die Signalstabilität ist als relativer Abstand des Minimums und Maximums während ca. 5 Minuten Messzeit angegeben. Der horizontale Strich markiert einen neuen Messtag.

* = In kurzen Zeiträumen besonders instabiles Signal ("zittern").

	N ₂ - Vordruck /bar	Drehungen N ₂ - Stellschraube	¹¹⁵ In (LR) /10 ⁶ cps	Oxidrate UO /%	Signal- stabilität /%
PFA	0	0	0.7	5.0	10
APEX	0	0	1.6	3.5–5.5	10
APEX	1.5	0.5	1.0	1.2–1.5	30
APEX	1.5	1	1.0	0.7	10*
APEX	1.1	0.5	1.2	1.7	< 10
APEX	1.1	1	1.2	1.0	20
APEX	0.9	0.5	1.2	1.7	20
APEX	0.9	1	1.2	1.0	30
PFA	0	0	0.8	5.0	20
APEX	0	0	1.3	5–8	10*
APEX	1.1	0.5	1.6	1.5–2.5	20
APEX	1.1	1	1.3	1.8	20
APEX	3	0.5	0.9	0.8	20

Die Signalverbesserung war moderat, im besten Fall wurde für ¹¹⁵In eine Verbesserung auf die doppelte Signalintensität erzielt. Die Oxidraten nahmen aber in der Regel deutlich ab und konnten auf bis zu 16 % des Ausgangswerts reduziert werden. Die Reproduzierbarkeit von gleichen Einstellungen an unterschiedlichen Messtagen war hin-

sichtlich Oxidraten und Intensitäten zufriedenstellend, nicht jedoch hinsichtlich der Signalstabilität (vgl. Einstellungen: 1.1 bar Vordruck, halbe Drehung). Es wurde aber auch explizit auf höchste Empfindlichkeit und nicht auf Stabilität hin optimiert.

Ein gewichtiger Vorteil des Apex-Systems gegenüber dem klassischen PFA-Zerstäuber mit Zerstäuberchamber lässt sich nach diesen Ergebnissen nicht ableiten. Am ehesten würde noch der Apex-Betrieb ohne Stickstoffzusatz einen Gewinn bringen, da die Signalstabilität mit Stickstoff zu schlecht ist.

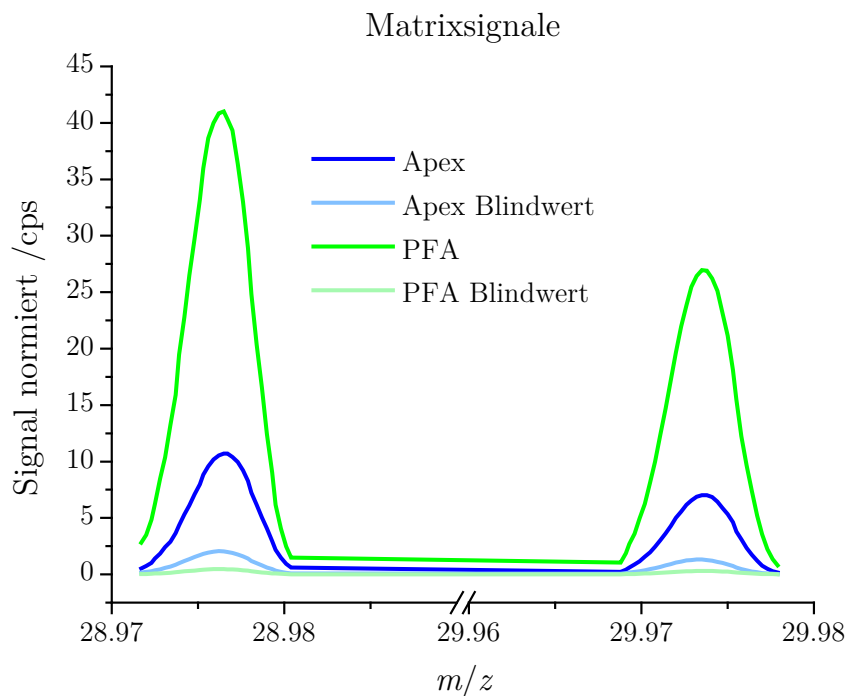


Abbildung 32: Signale der Si-Matrix beim Apex- und PFA-System, auf Y normiert.

Vielversprechender ist das Apex-System bei Betrachtung der normierten Si-Signale (Abbildung 32). Hier gelingt es mit der Desolvatisierungseinheit, das Matrixsignal und damit verbundene Interferenzen deutlich zu reduzieren. Der sich daraus ergebende Vorteil ist jedoch nur von beschränktem praktischen Nutzen, da man bei einem Sektorfeldgerät ohnehin auf höhere Auflösungen ausweichen würde, bei denen die Störungen nicht mehr relevant sind. Zur vollständigen Entfernung dieser Interferenzen reicht das APEX-System nämlich nicht aus. Ein handfester Vorteil ergäbe sich im Interfacebe-

reich, bei dem eine längere Langzeitstabilität gewährleistet sein könnte, wenn die Matrixablagerung auf den Konen minimiert werden kann.

2.6.3 Signalverstärkung bei Verwendung des Apex

Die Signalverstärkung des Apex-Systems ist für jedes gemessene Isotop in jeder Auflösung als Quotient zum PFA-System in Abbildung 33 gezeigt. Diese Versuche wurden relativ früh in der Methodenentwicklung und noch mit einer älteren Analytliste durchgeführt. Jeder Quotient über 1 entspricht einer Signalverstärkung, und diese findet sich bei ausnahmslos allen Isotopen mit variierendem Betrag wieder. Für einige Elemente liegt der Verstärkungsfaktor nur bei ca. 2, zum Beispiel für Phosphor und Zink. Im Mittel wird ein Faktor von ca. 5 erreicht. Im Ultraspurenbereich kann die Signalverstärkung allerdings nicht isoliert betrachtet werden. Wenn häufig im Bereich der Bestimmungsgrenzen gearbeitet wird, spielen Verstärkung des Untergrundsignals und Signalstabilität ebenfalls eine große Rolle. Bei gleicher Verstärkung von Untergrund und Signal wäre kein Gewinn im Nachweisvermögen erbracht. Bei einer erhöhten Signalinstabilität würde das Nachweisvermögen aufgrund der Berechnungsmethode über die Streuung des Untergrunds sogar abnehmen.

Abbildung 34 zeigt daher die Quotienten der Bestimmungsgrenzen, berechnet anhand der Standardaddition der auf interne Standards normierten Signale. Hier zeigt sich ein deutlich differenzierteres Bild. Die Quotienten von nur rund der Hälfte der gemessenen Isotope liegen unter 1, was kleinere und somit bessere Bestimmungsgrenzen bei Verwendung des Apex-Systems bedeutet. Ein eindeutiger Trend der Analytabhängigkeit ist dabei nicht erkennbar, aber es scheinen vor allem diejenigen Analyte vom Apex-System zu profitieren, die aufgrund von Interferenzen in mittlerer oder hoher Auflösung gemessen werden müssen, während sich die Bestimmungsgrenzen der Analyte, die in niedriger Auflösung gemessen werden, in der Regel verschlechtern. Auf den ersten Blick scheinen also Signalinstabilität und Interferenzreduzierung miteinander zu konkurrieren. Da in den entsprechenden Auflösungen aber die Interferenzen keine Rolle spielen sollten, ist eine andere Erklärung jedoch wahrscheinlicher:

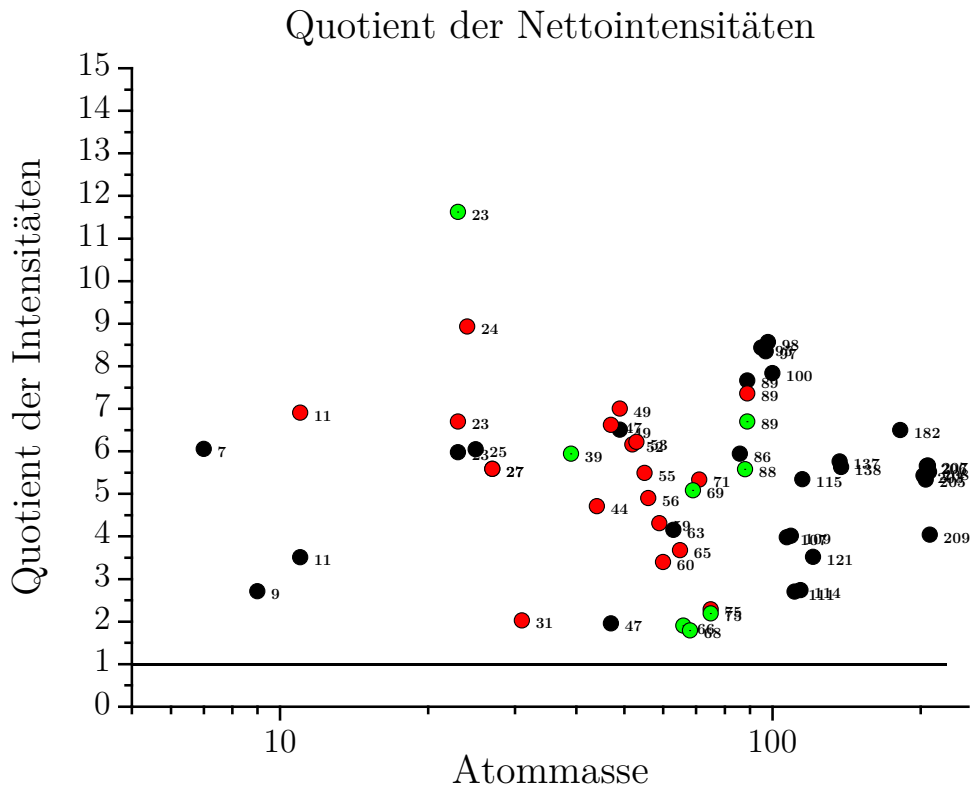


Abbildung 33: Quotienten der Nettointensitäten Apex/PFA-System.
 Quotienten über 1 bedeuten Signalverstärkung bei Verwendung des Apex.
 Schwarz/Rot/Grün entspricht jeweils niedriger, mittlerer und hoher Auflösung.

Blindwertsignale können aus unterschiedlichen Quellen stammen und äußern sich dementsprechend unterschiedlich in der Messung. Blindwerte in den Messlösungen, eingetragen durch Chemikalien oder Kontaminationen beim Probenhandling, werden zunächst einmal genauso verstärkt wie die Analytsignale aus dem Silicium, es resultiert im Grunde kein großer Vorteil aus der Signalverstärkung, allenfalls wird bei sehr niedrigen Konzentrationen die Unsicherheit minimiert, die aus dem Geräterauschen bei sehr kleinen Signalen resultiert. Da die Signalstabilität jedoch bei Verwendung des Apex-Systems geringer ist, erhöht sich im Gegenteil die Bestimmungsgrenze sogar, wenn die Messlösung die Hauptquelle der Blindwerte ist. Das ist bei den schwereren Elementen hier der Fall.

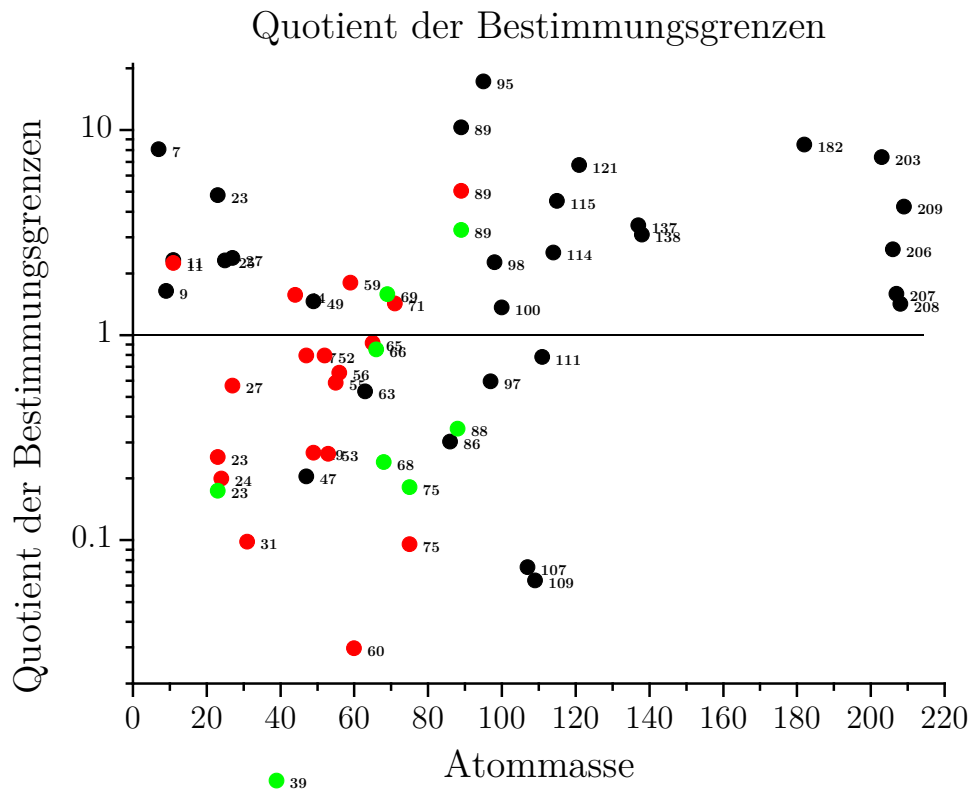


Abbildung 34: Quotienten der Bestimmungsgrenzen Apex/PFA-System. Quotienten unter 1 bedeuten niedrigere, also bessere Bestimmungsgrenzen bei Verwendung des Apex. Schwarz/Rot/Grün entspricht jeweils niedriger, mittlerer und hoher Auflösung.

Das Gerät, an dem gemessen wurde, wurde von vielen verschiedenen Nutzern mit unterschiedlichen Fragestellungen und damit Matrices und Analyten verwendet. Die Matrices sind in der Regel leichtere Elemente, die in relativ großen Mengen ins Gerät gelangen und sich insbesondere auf den Ionenoptiken und der Extraktionslinse ablagern und zum Geräteblindwert beitragen. Diese Blindwerte sind unabhängig vom Probeneinlasssystem und sehr stabil, profitieren also von einer Signalverstärkung durch das Apex-System. Ein besonders gutes Beispiel ist hier Silber, welches zwar zu den schwereren Elementen ohne besondere Kontaminationsgefahr gehört, aber oft als Matrixelement am ICP-MS gemessen wurde und Bestandteil der Ionenoptiken im Gerät ist. Die Bestimmungsgrenzen für Ag konnten durch das Apex-System um den Faktor ~ 14 verbessert werden. Ein weiteres gutes Beispiel ist ^{60}Ni , dessen Blindwerte vor allem durch den Abtrag der Nickel-Konen bestimmt werden. Hier betrug die Bestimmungsgrenze sogar nur $1/34$ der des PFA-Systems.

Eine eindeutige Empfehlung kann für das Apex-System dennoch nicht ausgesprochen werden. Die Anzahl der Elemente, für die das Desolvatisierungssystem von Vorteil ist, hält sich mit der, für die es nachteilig ist, die Waage. Zwar sind die Analyte, deren Bestimmungsgrenzen verbessert werden, meistens von größerer Wichtigkeit für die Solarindustrie, der deutlich höhere Arbeits- und Tuningaufwand, längere Spülzeiten, das Risiko von Verschleppungen und die verringerte Signalstabilität sprechen aber wiederum für das klassische PFA-System. Insbesondere in spezialisierten Laboren, die keine andere als eine Si-Matrix ins Gerät einbringen würden, würde die Desolvatisierung keinen bedeutenden Gewinn in Sachen Bestimmungsgrenzen bedeuten.

2.7 Zusammenfassung

Die Messbedingungen und -strategien, vor allem auch in Hinsicht auf Blindwert-Verringerung und -Monitoring, wurden so weit optimiert, dass routinemäßig Messungen von Si-Proben mit der PN-ICP-MS durchgeführt werden können. Die internen Standards Be, Y, Lu und Pr wurden ausgewählt und konnten im Laufe der Versuche auftretende Geräteschwankungen ausgezeichnet ausgleichen. Auf die Verwendung des Apex-Desolvatisierungssystems wurde verzichtet, da sich keine klaren Vorteile gegenüber der klassischen, einfacheren PFA-Zerstäuber-kammer ergaben.

Kapitel 3: Anwendung und Validierung

Die entwickelte Methode sollte nun vollständig charakterisiert und validiert, sowie mit in der Literatur beschriebenen Methoden verglichen werden.

3.1 Wiederfindung besonders flüchtiger Analyte (B, As, Ge)

Das Verhalten des Bor-Mannitol-Komplexes zur Retention des flüchtigen Bor wurde eingehend untersucht. Das Verhalten der theoretisch ebenfalls flüchtigen Analyte As und Ge wurde ebenfalls überprüft.

3.1.1 Bor-Wiederfindung ohne Si-Matrix

Die Ergebnisse des Versuchs mit verschiedenen Mannitol: Bor-Verhältnissen bei 72 h Standzeit sind in Tabelle 11 gezeigt. Es wurden dabei 100 μL der Bor-Lösung und Mannitol laut gezeigtem molarem Verhältnis zugegeben. Dabei betrug die Masse an Bor 20 μg .

Tabelle 11: Ergebnisse des Versuchs verschiedener Mannitol: Bor-Verhältnisse mit 72 h Standzeit in 6 mL 2:1 HF:HNO₃ und Abdampfung bei 150 °C. Doppelbestimmung.

Mannitol: Bor- Verhältnis	Wiederfindung /%		
0:1	0	±	0
1:2	43	±	7
1:1	59	±	12
2:1	63	±	1
10:1	90	±	5

Die Wiederfindung steigt mit höherem Mannitol: Bor-Verhältnis, erreicht aber auch bei 10:1 nicht 100 %. Zumindest für reine Säuren kann also auf eine Mannitol-Zugabe nicht verzichtet werden.

3.1.2 Stabilität in Säuren

Da auch bei zehnfachem Überschuss an Mannitol keine vollständige Wiederfindung erreicht werden konnte, lag der Verdacht nahe, dass Mannitol durch die Säure zersetzt wird. Insbesondere die Salpetersäure wirkt oxidierend, während die Flusssäure durch Fluoridbildung die Evaporation begünstigt. Die Ergebnisse (Tabelle 12) zeigen, dass die Wiederfindung in Flusssäure tatsächlich geringer ist, jedoch tendenziell mit abnehmender Säurekonzentration abnimmt. Vermutlich ist die Verdampfung von BF_3 aus verdünnten Lösungen erleichtert, da sich bei hohem Fluorid-Überschuss BF_4^- -Salze bilden. In reiner Salpetersäure liegen die Werte bei denen der HF/ HNO_3 -Mischung aus Tabelle 11, in der Salpetersäure waren aber auch keine Bestandteile vorhanden, die flüchtige Borverbindungen hätten bilden können.

Tabelle 12: Ergebnisse des Versuchs verschiedener Säurekonzentrationen bei Mannitol: Bor-Verhältnis 2:1 in HF und HNO_3 ohne Si-Matrix.

Volumen je Probe 5 mL. Werte nach 72 h Lagerung und Abdampfung bei 150 °C.

HNO_3 65 %ig, HF 40 %ig.

HF: Verhältnis Säure:Wasser	Wiederfindung /%		
1:0	81	±	6
1:1	65	±	14
1:3	59	±	13
1:9	62	±	4

HNO_3 : Verhältnis Säure:Wasser	Wiederfindung /%		
1:0	75	±	4
1:1	69	±	4
1:3	77	±	11
1:9	66	±	1

3.1.3 Hitzebeständigkeit des Bor-Mannitol-Komplexes

Da auch nach sorgfältigem Design der Verdampfungsapparatur die zeitgleiche Eintrocknung aller Proben nicht gewährleistet werden kann und einzelne Verdampfungsgefäße aufgrund der thermischen Ausdehnung nicht während der laufenden Evaporation aus dem warmen Block entnommen werden können, müssen eventuell bereits eingetrocknete Proben weiter erwärmt werden, bis auch die letzte Probe eingetrocknet ist. Weiterhin sind die Proben auch nach Eintrocknung für 30-60 min einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, ehe der Graphitblock ausreichend (auf ca. 100 °C) abgekühlt ist, um die Gefäße entnehmen zu können. Die Ergebnisse des Versuchs zur Temperaturstabilität sind in Tabelle 13 aufgeführt. Die Wiederfindung ist deutlich besser als in den vorherigen Versuchen mit 72 h Lagerung, was an der sofortigen Abdampfung und niedrigeren Temperatur liegt. Die Wiederfindung nimmt im Laufe der Zeit nur leicht ab, von 91 auf 85 % innerhalb von 7.5 zusätzlichen Heizstunden. Die relevante, in der Routineanalytik anzutreffende Zeitspanne zwischen vollständiger Trockne des ersten und des letzten Gefäßes beträgt maximal 60 Minuten bei 150 °C. Bei höheren Mannitol:Bor-Verhältnissen und besserer genereller Wiederfindung bei sofortigem Abdampfen sind dahingehend also keine Nachteile zu erwarten.

Tabelle 13: Ergebnisse des Versuchs verschiedener Heizdauer bei Mannitol:Bor-Verhältnis 2:1 in 4 mL HF, 3 mL HNO₃ mit sofortiger Abdampfung bei 100 °C. $n = 2$.

Heizdauer /h	Wiederfindung /%
15	91.0 ± 0.9
17.5	86.0 ± 1.9
20	86.0 ± 1.4
22.5	85.0 ± 2.8

3.1.4 Künstliche, niedrig konzentrierte Si-Matrix

Bei der Zugabe von Silicium-Standardlösung fällt sofort die deutlich bessere Wiederfindung auch ohne Mannitol-Zugabe auf (Tabelle 14). Sie wird mit steigender Silicium-

Menge höher, auch bei Verwendung von Mannitol. Die Standardabweichung der Ergebnisse ist jedoch ohne Mannitol-Zugabe sehr groß, analog zu den Ergebnissen von Makishima [330]. Offenbar wirkt sich also Silicium oder ein anderer Bestandteil der Lösung ebenfalls positiv auf die Bor-Retention aus. Bei vergleichsweise kleinen Si:B-Verhältnissen scheint die Zugabe von Mannitol zur Erhöhung der Präzision unabdingbar zu sein. Nach diesen Ergebnissen ist der Wirkmechanismus von Mannitol unabhängig vom Si-Matrix-Effekt und reproduzierbarer.

Tabelle 14: Ergebnisse des Versuchs der Zugabe von Si-Standardlösung in verschiedenen molaren Verhältnissen mit oder ohne Mannitol in 4 mL HF, 2 mL HNO₃ mit sofortiger Abdampfung bei 150 °C.

Gezeigt sind die molaren Verhältnisse bei 20 µg Bor absolut. $n = 2$.

*Wegen technischer Probleme nur ein Wert.

Borsäure	Mannitol	Si	Wiederfindung /%		
1	-	-	15	*	
1	-	5	83.9	±	0.1
1	-	10	93	±	15
1	1	5	89	±	3
1	1	10	91	±	2
1	1	25	92	±	2

3.1.5 Zugabe zu realen Si-Proben mit Ge und As

Die Versuche mit B, As und Ge, zugegeben als Standardlösungen zu realen Proben, führte zu rund 100 % Wiederfindung in allen Fällen, unabhängig von der Zugabe von Mannitol. Die Präzision der Wiederfindung nimmt bei Bor (Tabelle 15) aber mit steigendem Mannitol-Gehalt zu.

Die Wiederfindung von As (Tabelle 16) und Ge (Tabelle 17) war bereits ohne Si-Matrix und auch ohne Mannitol-Zusatz 100 %. Eine Verbesserung der Präzision wurde durch Mannitol nicht erreicht.

Tabelle 15: Ergebnisse des Versuchs der Zugabe von Borsäure zu aufgelöstem Si. Zugabe (X) entsprach einem Gehalt von 5 mg g⁻¹ in der festen Probe (0.5 g Si pro Gefäß). Molares Verhältnis von Mannitol bezogen auf diese Zugabe. Dreifachbestimmung. * = Einzelbestimmung

Matrix	Zugabe B	Mannitol mol. Verh.	Wiederfindung /%
Si	X	0	99 ± 7
Si	X	1	100 ± 5
Si	X	2	101 ± 4
Säure		0	1.0 *
Säure		1	1.6 *
Säure		2	2.0 *
Si	X	10	98.3 ± 0.9
Si	X	50	98.3 ± 0.4
Säure		10	1.6 *
Säure		50	2.1 ± 0.1

Tabelle 16: Ergebnisse des Versuchs der Zugabe von Arsen zu reinen Säuren (ohne Si-Matrix).

Zugabe (X) entsprach einem Gehalt von 5 mg g⁻¹ bei einer virtuellen Matrixeinwaage von 0.5 g Si (2.5 µg absolut). Molares Verhältnis von Mannitol bezogen auf diese Zugabe. Doppelbestimmung.

Zugabe As	Mannitol mol. Verh.	Wiederfindung /%
X	0	99 ± 11
X	1	102 ± 1
X	10	97 ± 5
Blindwert		0.3 ± 0.1
Blindwert	1	0.0 ± 0.0
Blindwert	10	0.0 ± 0.0

Tabelle 17: Ergebnisse des Versuchs der Zugabe von Germanium zu reinen Säuren (ohne Si-Matrix).

Zugabe (X) entsprach einem Gehalt von 5 mg g⁻¹ bei einer virtuellen Matrixeinwaage von 0.5 g Si (2.5 µg absolut). Molares Verhältnis von Mannitol bezogen auf diese Zugabe. Doppelbestimmung. * = Einzelbestimmung

Zugabe Ge	Mannitol mol. Verh.	Wiederfindung /%		
	0	103	±	3
	1	103	±	2
	10	105	±	4
Blindwert	0	0.0	*	
Blindwert	1	0.0	*	
Blindwert	10	0.0	*	

Der gleiche Versuch unter Verwendung von Silicium-Matrix statt der Mischung der reinen Säuren führte zu dem gleichen Ergebnis (Tabelle 18). Obwohl Ge und As Fluorid-Verbindungen mit niedrigem Siedepunkt bilden, sind sie unter den experimentellen Bedingungen dieses Aufbaus nicht flüchtig. Mannitol ist im Gegensatz zu anderen Versuchen [328] hier nicht nötig und hat auch keinerlei Einfluss auf die Präzision.

Tabelle 18: Ergebnisse des Versuchs der Zugabe von Arsen und Germanium zu aufgelöstem Silicium.

Zugabe (X) entsprach einem Gehalt von 5 mg g⁻¹ in der Matrix (0.5 g Si pro Gefäß). Molares Verhältnis von Mannitol bezogen auf diese Zugabe. Dreifachbestimmung. * = Einzelbestimmung.

Matrix	As	Ge	Mannitol mol. Verh.	Wiederfindung /%		
Si	X			100	±	2
Si		X		101	±	1
Si	X		10	99	±	1
Si		X	10	100	±	1
Si			10	0.3	*	
Blindwert				0.3	*	
Blindwert			10	0.2	*	

3.1.6 Verhalten von zugegebenem Bor-Spike und nativem Bor

Das Verhalten von in die Lösung zugegebenem und in der Silicium-Matrix nativ vorhandenem Bor kann unterschiedlich sein, da beim Auflösungsprozess beispielsweise das zudotierte Bor länger mit der Flusssäure in Kontakt steht und sich somit früher verflüchtigen könnte, oder weil umgekehrt im Si-Kristall eingebautes Bor beim Auflösungsprozess in die Gasphase der sich bildenden Gasbläschen übergehen und mit diesen fortgerissen werden könnte.

Die Ergebnisse des Versuchs (Tabelle 19) der Zugabe von Mannitol und Bor-Spike und Mannitol zu hoch Bor-dotiertem Silicium zeigen jedoch, dass diese Befürchtungen nicht zutreffen. Wieder ist die Präzision bei Zugabe von Mannitol höher, ansonsten wird sämtliches Bor wiedergefunden. Die Wiederfindungsrate des Spikes beträgt $96 \pm 4 \%$.

Tabelle 19: Ergebnisse des Versuchs der Zugabe von Bor und Mannitol zu dotiertem Silicium vor dem Auflösen.
Dreifachbestimmung.

Zugabe	Gehalt im Feststoff /ng g ⁻¹		
Si	4572	±	90
Si + Mannitol	4509	±	55
Si + Mannitol + Bor	8346	±	154
Differenz	3837	±	164
Zugabe	3990	±	85

3.1.7 Chemische Bindungsform des Bors

Die röntgendiffraktometrische Messung der Rückstände von hohen Gehalten Bor in Silicium sollte zeigen, in welcher Form Bor im Rückstand chemisch gebunden ist und ob eine Abhängigkeit der Anteile von Bor- und Silicium-Spezies im Rückstand relativ zum Ausgangsverhältnis vorliegt. Die hohen Gehalte an Bor von bis zu 20 % waren dabei der im Vergleich zur ICP-MS geringen Nachweisfähigkeit der Röntgendiffraktometrie geschuldet. Es konnte jedoch kein Unterschied in der Zusammensetzung der

Rückstände zwischen den Proben mit unterschiedlichen Bor-Anteilen gefunden und kein $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ nachgewiesen werden. Der Rückstand bestand im Rahmen der Nachweisgrenzen der Röntgendiffraktometrie (ca. 2 Gewichts-%) vollständig aus dem Bor-Analogon dieser Verbindung, $(\text{NH}_4)\text{BF}_4$. Diese Ergebnisse lassen auf das Ammonium-Ion als Ursache für die bessere Wiederfindung ohne Zugabe von Mannitol schließen.

3.1.8 Wiederfindungsversuch mit Zugabe von Ammonium

Die Wiederfindungsexperimente in reinen Säuren wurden mit Ammoniumnitrat statt Mannitol wiederholt. Die Wiederfindungen (Tabelle 21) beweisen, dass das Ammonium als Komplexbildner für Bor fungieren kann. Eine vollständige Wiederfindung wurde mit einem 20-fachen molaren Überschuss jedoch noch nicht erreicht. Offenbar sind hierzu höhere Verhältnisse oder weiter optimierte Bedingungen notwendig. Die Präzision ist hier jedoch auch ohne Mannitol hervorragend.

Tabelle 20: Ergebnisse des Versuchs verschiedener molarer Ammonium: Bor-Verhältnisse mit 72 h Standzeit in 6 mL 2:1 HF:HNO₃ und Abdampfung bei 150 °C. Dreifachbestimmung.

Ammonium : Bor- Verhältnis	Wiederfindung /%		
0:1	7.6	±	0.4
5:1	79	±	4
20:1	78	±	1

3.1.9 Zusammenfassung

Die Ergebnisse früherer Publikationen zur Evaporation von Bor aus matrixfreien, säurehaltigen Lösungen (s. Diskussion in Teil B - 9.7) sind qualitativ nicht im Widerspruch zu den hier gemachten Messungen, wenn auch die Wiederfindungsraten im Einzelnen etwas abwichen. Gleichzeitig wurde der Effekt der verbesserten Wiederfindung bei Anwesenheit von Silicium-Matrix eingehend untersucht und aufgeklärt.

Die Röntgendiffraktometrie bestätigte für Bor im Eindampfrückstand das Vorliegen der gleichen chemischen Form wie für nicht vollständig abgedampftes Silicium. Bor wird damit nach dem gleichen Mechanismus zurückgehalten, nach dem auch Silicium mit diesem Verfahren nicht zu 100 % verflüchtigt wird. Die Retention von Silicium und Bor konnte einer Komplexbildung mit Ammonium-Ionen zugeschrieben werden. Dieses Ammonium bildet sich beim Auflösen des Siliciums durch Reduktion der Salpetersäure [346]. Da $(\text{NH}_4)\text{BF}_4$ thermisch wesentlich stabiler (Zersetzungspunkt $316\text{ }^\circ\text{C}$ [349]) als $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ist (Zersetzung bei ca. $100\text{ }^\circ\text{C}$), wird Bor deutlich besser als Silicium zurückgehalten. Ein Beispiel für die technische Trennung von Bor und Silicium über die unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen der Ammoniumfluoride findet sich auch in der Literatur [350]. Voraussetzung dafür ist, dass eine Säuremischung eingesetzt wird, die einen kleinen, für die ICP-MS vertretbaren Rückstand der Matrix hinterlässt (gleichbedeutend mit einer kleinen, aber signifikanten Bildung von Ammonium) und der Gehalt an Bor klein genug ist, um vom gebildeten Ammoniumfluorid gebunden zu werden. Dies ist in der hier beschriebenen Methode der Fall, bei der ein kleiner Säureüberschuss zugegeben wird, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Durch diese ist die Verdampfung jedoch nicht vollständig (s. Teil D - 1.3).

Es zeigte sich jedoch gleichfalls, dass die Präzision der Bor-Bestimmung bei Abwesenheit von Mannitol in Silicium-Proben öfter etwas schlechter ist als mit Mannitol-Zugabe. Da bei kontrollierter Zugabe von Ammonium zu matrixfreien Säurelösungen die Präzision ausgezeichnet ist, liegt die Ursache vermutlich in der nur bedingt reproduzierbaren Ammonium-Bildung bei realen Proben. Daher wird man in der Regel trotz einer guten Wiederfindung nicht auf Mannitol verzichten. In weiteren Versuchen kann die Säuremischung oder der Reaktionsablauf weiter optimiert werden, um Mannitol für Silicium-Analytik obsolet zu machen. Die vollständige Umstellung von Mannitol auf Ammoniumnitrat sollte auch in zukünftigen Arbeiten untersucht werden, da Ammoniak und Salpetersäure über subboiling-Destillation in hoher Reinheit hergestellt werden können. Bis dahin stellt ein zehnfacher molarer Überschuss (vgl. Tabelle 15) einen guten Kompromiss aus geringer Blindwertbelastung der Probe und guter Präzision dar.

Arsen und Germanium sind unter den Bedingungen dieser Methode nicht flüchtig, unabhängig von der Anwesenheit von Matrix oder Komplexbildnern.

3.2 Wiederfindung der untersuchten Elemente

Die Wiederfindungen, die nach Teil C - 3.3 bestimmt wurden, sind in Tabelle 21 aufgelistet. Hierbei wurden auch nochmals die Wiederfindungen von As und Ge, nicht aber von B mitbestimmt. Im Falle von Elementen, bei denen mehrere Isotope oder diese in mehreren Auflösungen gemessen wurden, ist die durchschnittliche Wiederfindung mit ihrer Standardabweichung angegeben. Die Wiederfindungen liegen zwischen 93 und 108 %. Die zugegebene Konzentration entspricht einem Gehalt von 300 ng g⁻¹ im Feststoff.

Tabelle 21: Wiederfindung der Elementgehalte mittels PN-ICP-MS; $n = 3$.

Element	Wiederfindung /%		
Na	98	±	3
Mg	101	±	1
Al	96	±	5
P	100	±	3
K	104	±	3
Ca	108	±	3
Ti	100	±	11
Cr	103	±	1
Mn	103	±	4
Fe	103	±	5
Co	102	±	2
Ni	103	±	3
Cu	99	±	3
Zn	106	±	1
Ga	104	±	5
Ge	107	±	4
As	103	±	2
Mo	101	±	2
Sb	93	±	3
W	96	±	1
Tl	99	±	1

3.3 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

In Tabelle 22 sind die Bestimmungsgrenzen, berechnet nach dem $9s$ -Verfahren aus zwölf gemessenen Blindwerten gezeigt. Zum Vergleich sind noch die Bestimmungsgrenzen von Ueng et al. [118], der letzten bekannten vergleichbaren Veröffentlichung, angegeben. Sie konnten teilweise um mehr als eine Größenordnung verbessert werden.

Tabelle 22: Bestimmungsgrenzen (BG) in der PN-ICP-MS.

Element	BG /ng g ⁻¹	BG aus [118] /ng g ⁻¹
B	22	
P	5.7	
Fe	1.7	36
Co	0.26	0.3
Ni	2.0	4.8
Cu	0.38	1.2
Zn	2.7	6
Ca	53	
Cr	0.27	2.7
Al	11.5	
Na	7.1	
Mg	13	81
As	0.65	
Tl	0.17	
Mn	0.21	1.5
Ti	4.2	
K	7.5	135
Ga	0.12	
Ge	0.16	
Mo	0.25	
Sb	0.17	
W	0.37	

3.4 Laborvergleiche von synthetischen Lösungen

Die gefundenen Konzentrationen im Laborvergleich mit synthetischen Lösungen unterschieden sich kaum und ohne systematische Abweichungen zwischen den Lösungen mit, und jenen ohne Silicium. Daher wurde der Mittelwert der beiden Ergebnisse gebildet. Eine Ausnahme ist Titan, für welches Gehalte von 2.4 (ohne Si) bzw. 5.2 ng mL⁻¹ (mit Si) bestimmt wurden, was zu einer sehr hohen kombinierten Unsicherheit führte. Die Ergebnisse sind in Abbildung 35 und im Detail zusammen mit den Ergebnissen anderer Analyseverfahren in Tabelle 53 im Anhang zu finden. Alle Ergebnisse lagen im Bereich der Zugabe, mit Ausnahme von Na beim Fraunhofer CSP, wo ein zu hoher Blindwert abgezogen wurde. Die große Schwankung bei Titan war auf eine geringe Geräteempfindlichkeit an diesem Tag zurückzuführen, die im Zusammenspiel mit den gemessenen Titan-Isotopen (alle mit einer natürlichen Häufigkeit von unter 10 %) zu hohen Unsicherheiten der Ergebnisse führte. Insgesamt zeigte der Vergleich aber, dass mit der vorgestellten ICP-MS-Messmethode genaue Ergebnisse generiert werden können.

3.5 Laborvergleiche mit realen Si-Proben

Die Erweiterung auf reale Si-Proben sollte nun das Gesamtverfahren aus Probenvorbereitung, Matrixevaporation und Messung überprüfen, barg aber das Risiko von Fehlinterpretationen aufgrund von Probeninhomogenitäten. Um dieses Problem wenigstens etwas zu entschärfen, wurden größere Proben von bis zu 1.5 g aufgelöst. Die Ergebnisse sind graphisch in den Abbildungen 36 und 37, und detaillierter tabellarisch im Anhang (Tabellen 54 & 55) dargestellt.

Bei diesem Versuch war die Elementliste noch nicht vollständig abgeglichen, zum Beispiel wurde Ga in dieser Arbeit, aber nicht durch das CSP bestimmt, bei Ge war es genau umgekehrt. Die NAA eignet sich nicht als Referenz für alle Elemente, bei z. B. B und P muss der direkte Vergleich zwischen BAM und CSP gezogen werden. Das Si-Feedstockmaterial A ist deutlich reiner als der Feedstock B, was aufgrund der häufig unterschrittenen Bestimmungsgrenzen die Aussagekraft etwas einschränkt.

Bei beiden Materialien ist die Übereinstimmung des homogen verteilten, mit INAA nicht messbaren Elements Bor sehr gut, bei Phosphor stimmen die Werte bei Material A überein, bei den Proben B, wo BAM und CSP Teilproben aus unterschiedlichen größeren Chunks erhielten, sind die in dieser Arbeit gefundenen Gehalte 24 % höher. Ein genauerer Blick auf Material B zeigt, dass die Gehalte der CSP-Proben oft von denen von HZB und BAM abweichen, wobei letztere gleiche Ergebnisse erhalten. Insgesamt decken sich die hier erhaltenen Ergebnisse mit denen der NAA bei Material B bei allen Elementen, für die eine konkrete Aussage möglich ist, außer Kupfer und Zink. Im Fall von Mn und Mo wurde vom HZB nur ein Messwert angegeben, der deutlich höher ausfiel als die ICP-MS-Ergebnisse. Der andere Wert lag jeweils unter der Nachweisgrenze, was auf eine sehr inhomogene Verteilung hindeutet. Dieses wird auch vom CSP für Mo bestätigt, welches aufgrund der Schwankung mit einer großen Unsicherheit behaftet ist. Bei Mn decken sich BAM- und CSP-Ergebnisse.

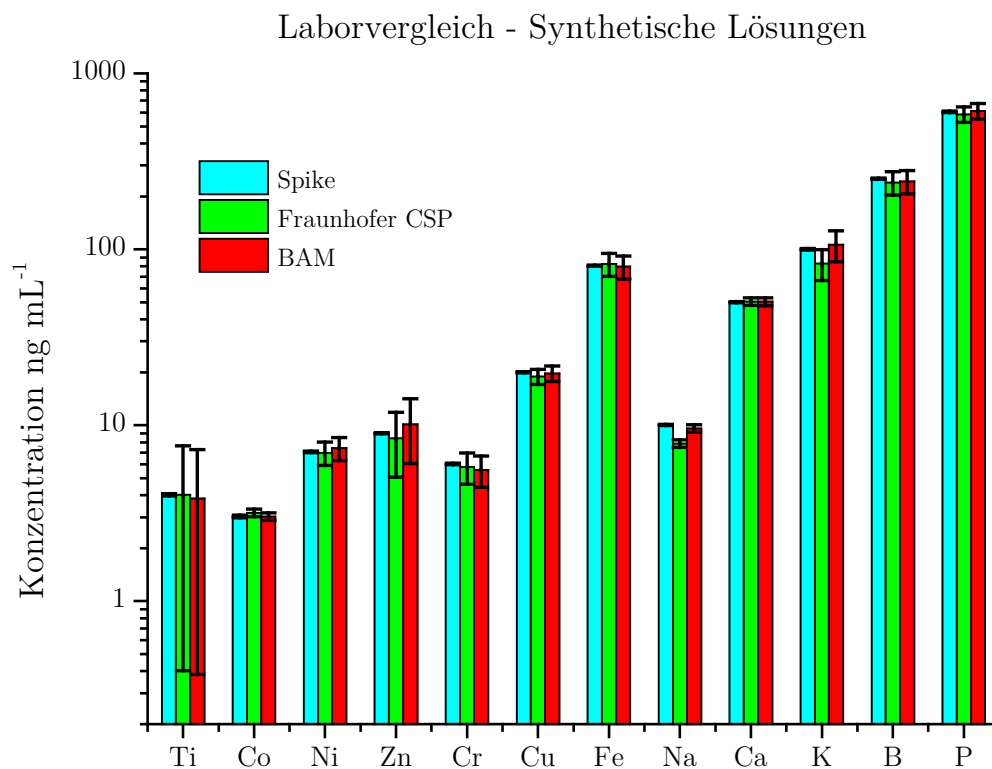


Abbildung 35: Ergebnisse des Laborvergleichs der synthetischen Aufschlusslösungen zwischen Fraunhofer CSP und BAM.

Mittelwerte aus beiden Lösungen mit erweiterter Unsicherheit ($k = 2$). Vom CSP wurden keine Unsicherheiten angegeben und die relativen Unsicherheiten der BAM verwendet.

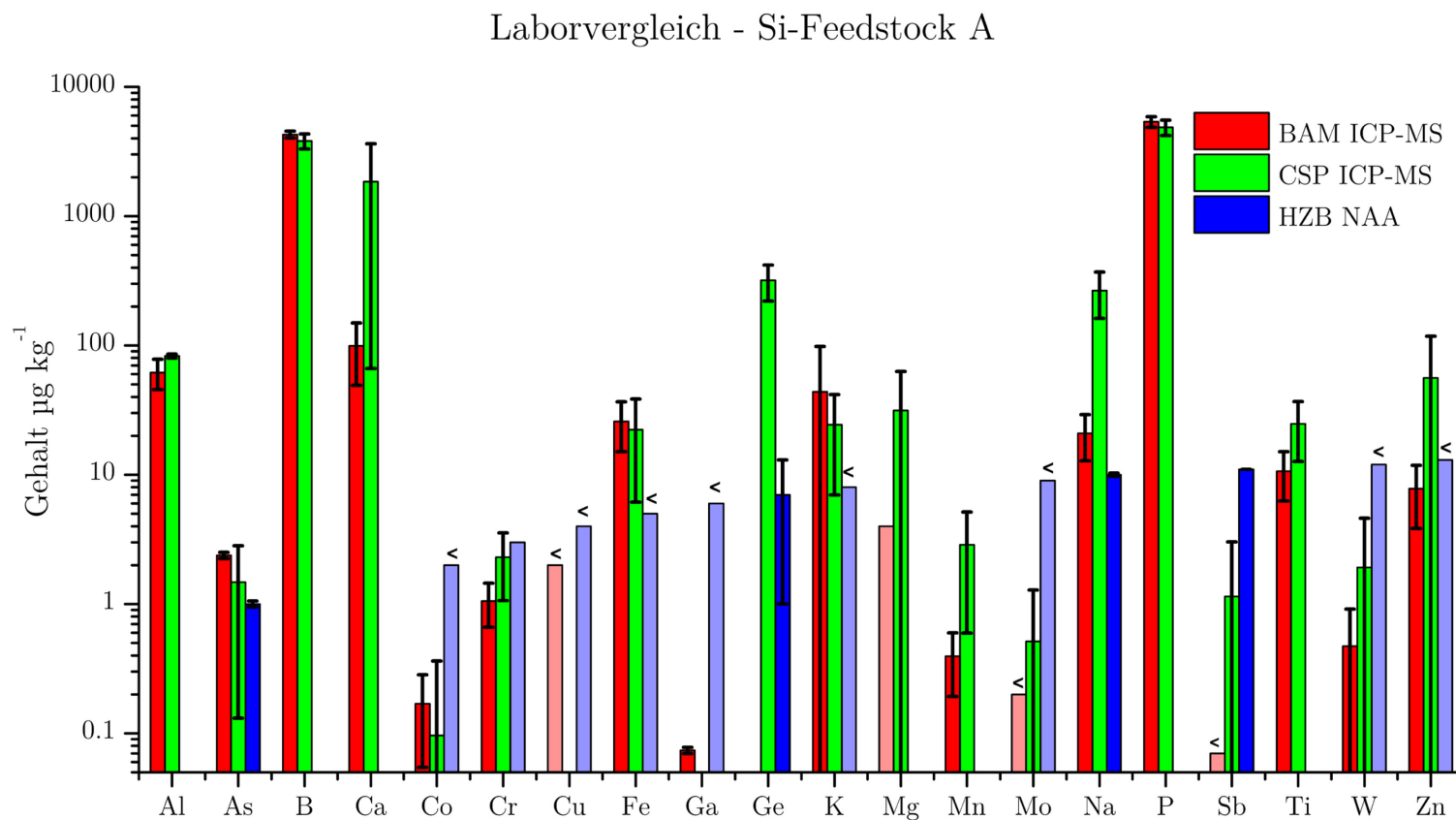


Abbildung 36: Ergebnisse des Laborvergleichs einer Si-Probe (Material A) aus der Industrie zwischen Fraunhofer CSP, BAM (beide ICP-MS) und HZB (NAA).
 Entsättigte Farben und "<" kennzeichnen die Nachweisgrenze.

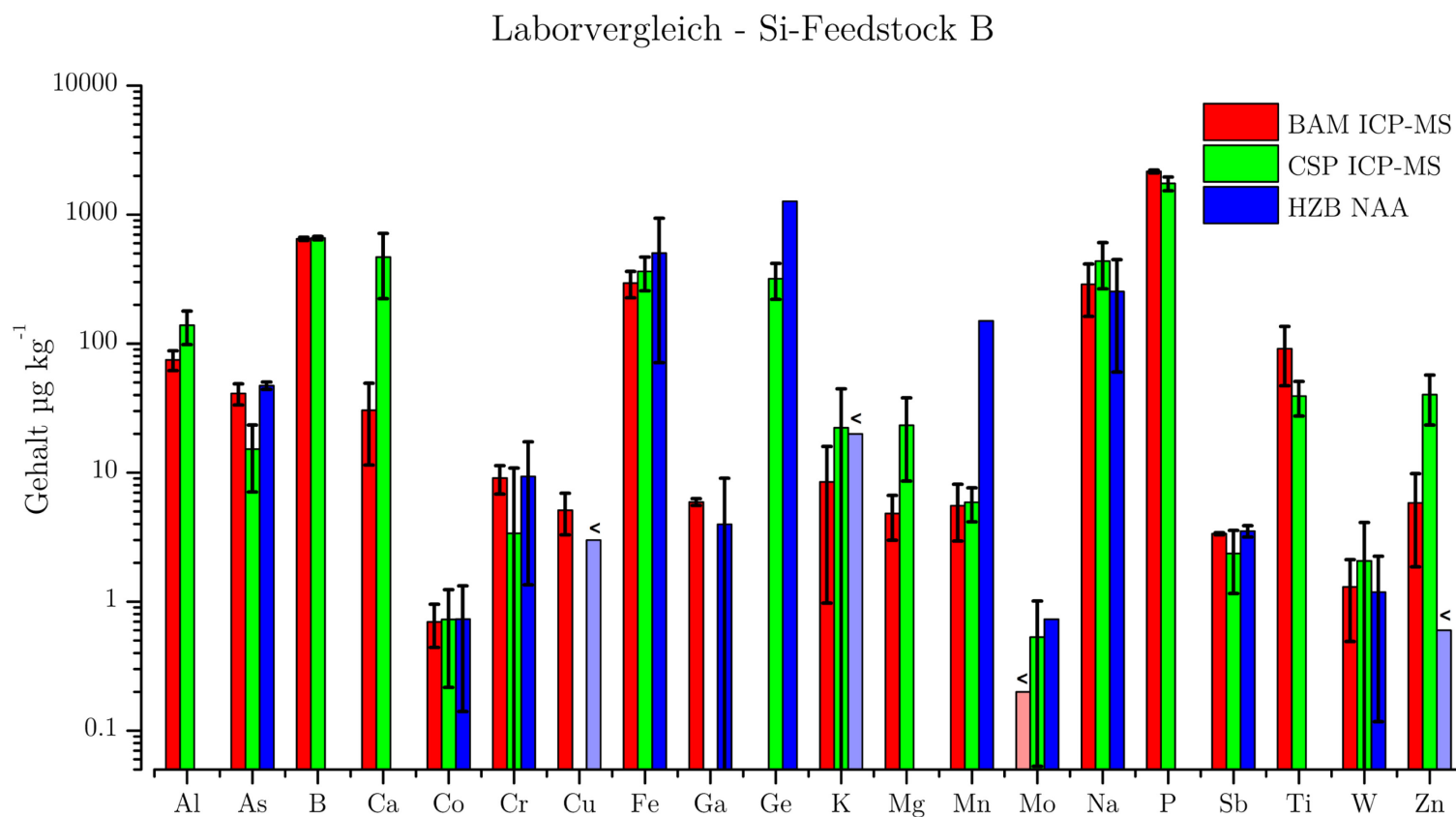


Abbildung 37: Ergebnisse des Laborvergleichs einer Si-Probe (Material B) aus der Industrie zwischen Fraunhofer CSP, BAM (beide ICP-MS) und HZB (NAA).
 Entsättigte Farben und "<" kennzeichnen die Nachweisgrenze.

Insgesamt gibt es auch in den Fällen, wo keine NAA-Referenzwerte vorhanden sind, in der Regel eine Übereinstimmung zwischen BAM und CSP im Rahmen der Unsicherheit. In einigen Fällen ist die Unsicherheit aber besonders groß, wie bspw. beim Calcium, bei dem allerdings das CSP ein Kontaminationsproblem eingeräumt hat. Das schien auch bei Na der Fall zu sein, bei dem die CSP-Ergebnisse stets höher ausfielen als die von BAM und HZB. Während sich bei Material B die Ergebnisse von BAM und HZB decken, scheinen bei den niedrigeren Gehalten des Materials A auch hier Blindwerte eine größere Rolle zu spielen (2.5 ng g^{-1} Na bei der INAA, 21 ng g^{-1} bei der ICP-MS). Da bei einer Kontamination der Lösungen diese bereits im Blindwert berücksichtigt wäre, ist die plausibelste Erklärung eine Oberflächenkontamination der Proben bzw. eine zu geringe Abätzung. Die angestrebte Abätzung der Proben wurde deswegen von hier verwendeten 1 % auf rund 10 % der Masse erhöht.

3.6 Unsicherheitsabschätzung

Die Gesamtunsicherheit des Verfahrens kann aus der Wurzel der Quadratsummen der Einzelbeiträge berechnet werden. Bei n voneinander unabhängigen unsicherheitsbehafteten Größen x ergibt sich die Unsicherheit eines daraus errechneten Mittelwerts y zu

$$\Delta y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \times u_i \right)^2} \quad (13)$$

welches sich bei Multiplikation oder Division zur Wurzel der Quadratsumme der relativen Unsicherheiten übersetzt. Die Unsicherheit des Gehalts einer Lösung ergibt sich damit zuvorderst aus den Unsicherheiten der zu ihrer Herstellung verwendeten Standards, Pipetten und Gefäße. Die höchste Unsicherheit der üblicherweise in dieser Arbeit verwendeten Standardaddition hat die Messlösung von 0.5 ng mL^{-1} Standard-Zugabe, bei deren Herstellung und Anwendung die folgenden Geräte verwendet werden:

Tabelle 23: Geräte und ihre Unsicherheiten bei der Herstellung von Standardlösungen zur Zugabe von 0.5 ng mL^{-1} in der Messlösung.

Material	Unsicherheit /%
Elementstandard	0.3–0.8
	Typisch 0.5
Kolben $3\times$	3×0.1
Pipetten:	
1000 μL	0.09
500 μL	0.08
2500 μL $2\times$	2×0.06
250 μL	0.13
Kombiniert	0.56

Die Unsicherheit bei der Herstellung von Proben ergibt sich auf gleiche Art (s. Tabelle 24). Die Unsicherheit der Waage ist vernachlässigbar klein.

Tabelle 24: Geräte und ihre Unsicherheiten bei der Herstellung von messbereiten Probenlösungen.

Material	Unsicherheit /%
IS-Standards	0.55
Kolben $2\times$	2×0.1
Pipetten:	
1000 μL	0.09
2000 μL	0.08
Variable 1000 μL	2×0.11 bei 500 μL 1×0.19 bei 100 μL
Kombiniert	0.59
Gesamtunsicherheit der Messlösung	0.80

Die Gesamtunsicherheit der messbereiten Lösungen nach der Herstellungsvorschrift ist somit $< 1\%$. Die Schwankung des Messgeräts ist in der Regel deutlich höher. Das gilt bei guter Gerätestabilität nicht für die höher konzentrierten internen Standards, deren relative Standardabweichung innerhalb einer Messung dann ca. 0.6–1.2 % be-

trägt, aber fast immer für Analytsignale. Hier liegen typische relative Messstandardabweichungen von Analyten mit einem Gehalt von ungefähr dem Doppelten der Bestimmungsgrenze bei ca. 5 %, bei höheren Konzentrationen in den Messlösungen werden sie kleiner. Die Schwankung innerhalb mehrerer Proben ist wegen der Probeninhomogenität oft nochmals deutlich höher und wird bei vielen Elementen zum bestimmenden Faktor.

3.7 Zusammenfassung

Die entwickelte Gesamtmethode vom Geräteaufbau über die Probenvorbereitung, Matrixabdampfung bis hin zur Messung wurde durchgehend und systematisch optimiert und hat sich in vielen Kontrollversuchen und Laborvergleichen an synthetischen wie realen Proben bewährt. Beim Laborvergleich mit realen Proben aus Industrieprozessen deckten sich die Ergebnisse ausgezeichnet mit denen der allgemein akzeptierten Referenzmethode INAA.

Die Wiederfindungen aller interessierenden Analyte lagen nah bei 100 %, obwohl mit Ausnahme der Mannitol-Zugabe auf spezielle Probenvorbereitungsvarianten je nach Elementgruppe verzichtet wurde. Die Proben wurden bei der Matrixevaporation, die routinemäßig zu > 99 % erreicht wurde, sogar ohne Analytverlust bis zur Trockne eingedampft. Die Probenvorbereitung ist damit besonders einfach und benötigt nur minimale Aufsicht.

Die in der Literatur standardmäßig angewandte Mannitolzugabe wurde auf den Prüfstand gestellt und ein matrixabhängiger Retentionsmechanismus beobachtet und aufgeklärt. Im Sinne der Wiederfindung wurde die Mannitol-Zugabe als nicht unbedingt nötig, aber hinsichtlich der Vergleichbarkeit als vorteilhaft erkannt.

Das hier vorgestellte Verfahren ist den bisher in der Literatur beschriebenen deutlich überlegen. Im Vergleich zur letzten vergleichbaren Veröffentlichung von Ueng et al. [118] konnten die Bestimmungsgrenzen um bis zu eine Größenordnung gesenkt und weitaus mehr Analyte bestimmt werden. Der Zeitaufwand bei Probenvorbereitung und -messung ist deutlich geringer als bei Konkurrenzverfahren [274], da alle relevanten Analyte mit nur einem Aufschluss und einer Messung zugänglich sind – auch Bor und

Phosphor, die gerade bei Mikrowellenaufschlussverfahren in der Regel nicht mitbestimmt werden [118, 276-278]. Gleichzeitig kann auf ein teures Mikrowellenaufschlussgerät verzichtet werden, der Aufbau ist wesentlich günstiger, robuster und skalierbarer.

Die PN-ICP-MS ist die genaueste, am besten kalibrierbare, im Falle vieler Analyte die nachweisstärkste und eine rückführbare Methode, aber auch die langwierigste. Die Vorbereitung und Messung von 36 Proben und 12 dazugehörigen Blindwerten nimmt fast zwei Wochen in Anspruch, die Arbeitszeit für die anschließende Reinigung der Probenaufschlussgefäße miteingerechnet. Sie eignet sich daher für besonders kritische Fragestellungen und, wie in dieser Arbeit, als Referenzmethode. Routinemäßig sollte nach Möglichkeit eine Feststofftechnik angewandt werden, die mit der PN-ICP-MS kontrolliert werden kann.

Kapitel 4: Totalreflexion-Röntgenfluoreszenz

Die TXRF sollte als Volumenmessmethode zur Bestimmung der metallischen Verunreinigungen nach Matrixevaporation eingesetzt werden. Die grundsätzliche Eignung der Methode wurde mit ICP-MS-Auflösungs-Lösungen überprüft und das Gesamtverfahren anschließend optimiert.

4.1 Messung von typischen ICP-MS-Proben

Die Messkurven einer ICP-MS-Probe, die ein Mal unbehandelt mit 10 und 100 μL und ein Mal aufkonzentriert auf einen Saphirträger aufgetragen wurde, ist in Abbildung 38 gezeigt. Bei der nicht aufkonzentrierten Probe sind in beiden Fällen praktisch keine Signale zu sehen. Die aufkonzentrierte Probe hingegen lieferte gut integrierbare und hohe Peaks. Yttrium als interner Standard zeigt im aufkonzentrierten Blindwert wie der Probe gleich hohe Signale. Die TXRF-Proben sollten damit als Richtwert gut $100\times$ höher konzentriert sein als die ICP-MS-Lösungen, was der Aufnahme des Rückstands von 1 g Si in 250 μL Lösung entspräche.

4.2 Messung von synthetischen Standardlösungen

Obwohl bei der Eintrocknung des synthetischen Standards mit Silicium keine sichtbare Kruste als Rückstand verblieb, waren die Signale bei dieser Probe deutlich schwächer ausgeprägt als bei dem Standard ohne Silicium. Der Grund dafür konnte nicht ermittelt werden. Die geringere Empfindlichkeit spiegelte sich in deutlich höheren Unsicherheiten wider. Die Ergebnisse für die beiden Lösungen sind in Tabelle 25 dargestellt.

TXRF-Messung von ICP-MS-Lösungen

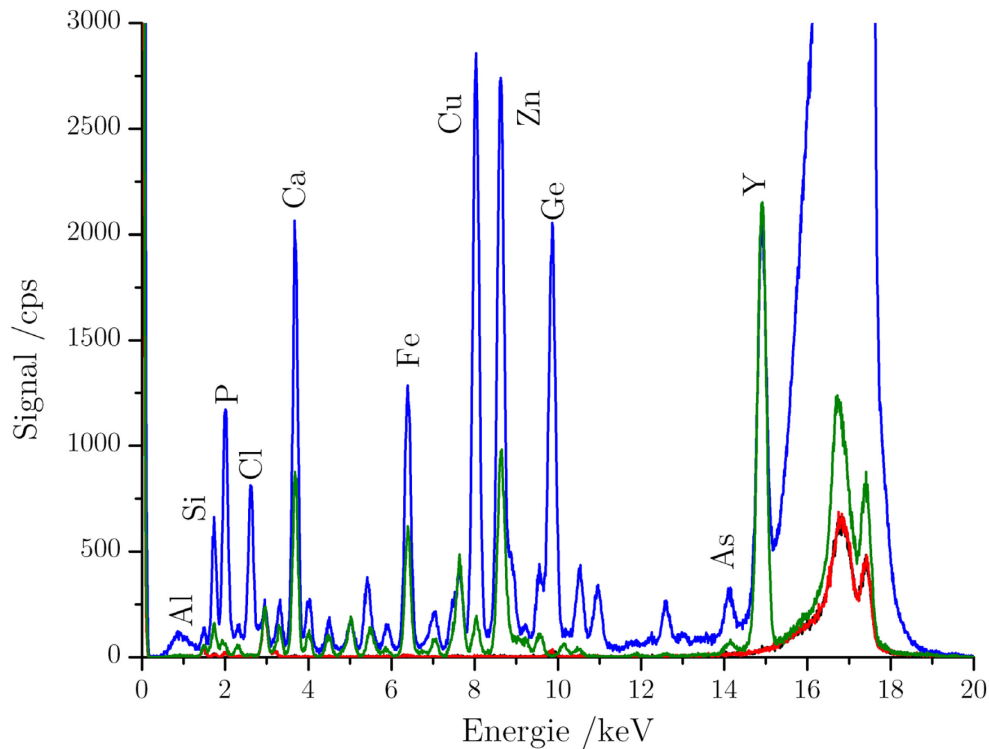


Abbildung 38: Orientierende Messung von ICP-MS-Messlösungen mit der TXRF. Schwarz: 10 μL ICP-MS-Lösung. Rot: 100 μL ICP-MS-Lösung. Blau: 10 μL 100 \times aufkonzentrierte Messlösung. Grün: 10 μL 100 \times aufkonzentrierter Blindwert.

Die Gehalte werden insgesamt recht gut wiedergefunden. Im Mittel liegt die Wiederfindung im analytischen Bereich bei 85–101 %, mit Ausnahme von Titan, welches aus unbekannten Gründen in der Probe mit Silicium fünffach überbestimmt wurde. Außerhalb des eigentlichen analytischen Bereichs ist die Wiederfindung von Calcium sehr gut, Kalium und Phosphor wurden stark überbestimmt. Bei beiden Elementen ist die Vergleichbarkeit zwischen den Standards aber ausgezeichnet, was darauf hindeutet, dass mit einer angepassten Kalibrierung auch hier gute Ergebnisse erzielt werden könnten, solange die Gehalte hoch genug sind.

Tabelle 25: TXRF-Ergebnisse der synthetischen Standards mit und ohne Si.

Element	Referenz /ng mL ⁻¹	ohne Si /ng mL ⁻¹	mit Si /ng mL ⁻¹	Mittel /ng mL ⁻¹
Ti	4.0	2.7 ± 1.3	20 ± 7	11 ± 7
Co	3.0	2.2 ± 0.6	3.1 ± 1.6	2.7 ± 1.7
Ni	7.1	7.0 (ref)		
Zn	9.0	8.5 ± 1.4	7.0 ± 3.3	7.8 ± 3.6
Cr	6.0	4.6 ± 0.8	5.7 ± 2.4	5.2 ± 2.5
Cu	20	19 ± 2	16 ± 3	17 ± 4
Fe	81	78 ± 6	85 ± 15	82 ± 16
Ca	50	54 ± 6	39 ± 13	46 ± 14
K	100	140 ± 14	127 ± 33	134 ± 36
P	604	1063 ± 97	1060 ± 250	1062 ± 268

4.3 Messung von NIST SRM 57b mit unterschiedlicher Auftragung des IS

Die Ergebnisse der Analyse des NIST SRM 57b sind in Abbildung 39 gezeigt. Für diese Werte wurde Yttrium als interner Standard verwendet. Wo eine Bestimmung mittels TXRF möglich war, war die Übereinstimmung mit den zertifizierten Werten sehr gut bis ausgezeichnet. Alle Werte stimmen im Rahmen der Unsicherheit überein. Dabei wurde für eine bessere Vergleichbarkeit der TXRF-Werte die erweiterte Unsicherheit mit demjenigen Faktor verwendet, der auch im Zertifikat des SRM angegeben wurde. Nicht bestimmt werden können Aluminium (das Signal ist wegen des geringen Atomgewichts sehr schwach und wird durch das Signal des Al₂O₃-Probenträgers überlagert), Bor und dieses Mal auch Phosphor, da die extrem hohen Eisen-Gehalte die Messung von Phosphor gestört haben. In realem Solarsilicium sind die Phosphorgehalte deutlich höher als die von Eisen, dort stellt diese Interferenz kein Problem dar.

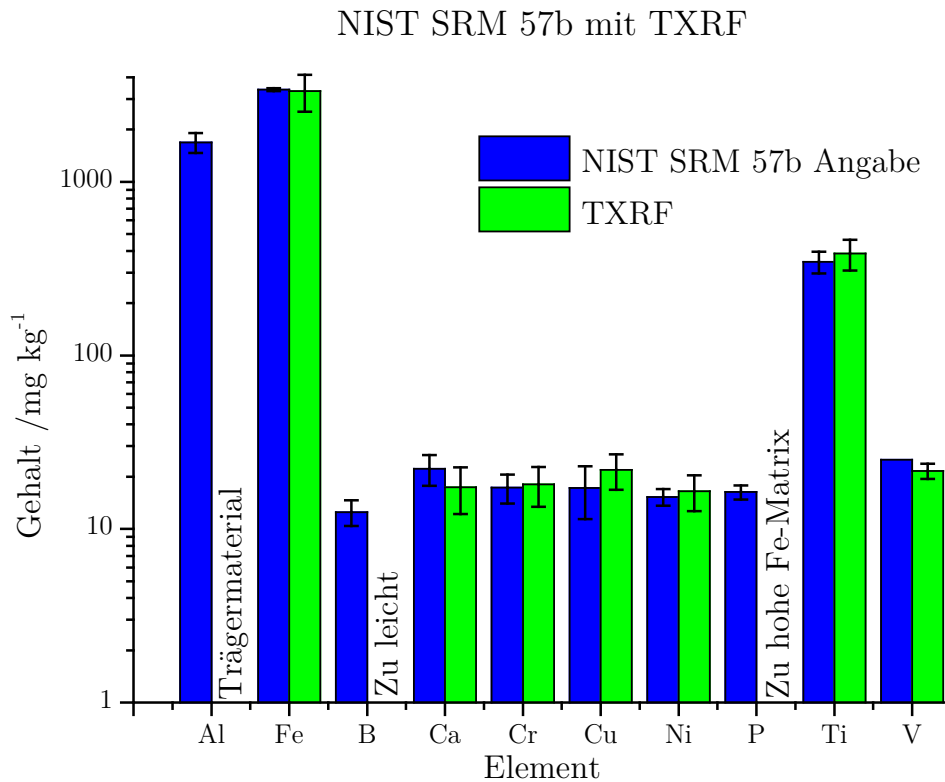


Abbildung 39: TXRF-Analyse des NIST SRM 57b.

Die Quantifizierung über Gallium (nicht gezeigt) war nicht reproduzierbar und die so ermittelten Wiederfindungen schwankten je nach Wiederholprobe zwischen rund 50 und 100 % für alle Elemente. Die Richtigkeit war also sehr stark von der richtigen Auftragung der Tropfen abhängig und schwer kontrollierbar. Der interne Standard muss also zu der Lösung gegeben werden, eine gesonderte Auftragung führt zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen.

Allerdings sind weder Ga noch Y und die anderen internen Standards der ICP-MS, Pr und Lu, perfekt geeignete interne Standards für die TXRF. Gallium ist wichtiger Analyt in Solarsilicium und Y, Pr und Lu interferieren aufgrund der Vielzahl der Emissionslinien mit anderen Analyten wie P, Cr und Zn. Daher wurden andere Elemente auf ihre Eignung als IS untersucht.

4.4 Alternative interne Standards Sc und Se

Die Ergebnisse zu den alternativen internen Standards waren nicht zufriedenstellend, insbesondere im Fall der zusätzlich auf der Heizplatte erwärmten Proben. Bei einer erwarteten Konzentration von 80 ng mL^{-1} wurden bei Selen dort nur 30 bzw. 55 ng mL^{-1} (Doppelbestimmung) Se wiedergefunden. Bei den sofort aufgenommenen Proben ohne zusätzliches Heizen lag die gefundene Konzentration bei 65 bzw. 75 ng mL^{-1} . Scandium erwies sich als nicht geeignet, da es das Ca-Signal überlagerte.

Zusammengefasst kann man sagen, dass sich Se als interner Standard eignet, sofern die Zugabe (wie für die TXRF typisch) erst nach Aufschluss und Abdampfung erfolgt. In diesem Fall wären jedoch Probleme oder Fehler beim Probenhandling nicht berücksichtigt. Um die Eignung endgültig festzustellen, wurden Wiederfindungsversuche mit Standardaddition durchgeführt.

4.5 Wiederfindungsversuch mit Se als internem Standard

Die Vorversuche mit Se als internem Standard zeigten, dass dieses Element unter den Bedingungen der Si-Evaporation flüchtig ist, auf Verluste während der Eintrocknung auf den TXRF-Probenträgern gab es jedoch keine Hinweise. So waren die erhaltenen Wiederfindungen (Tabelle 26), die als Differenz zwischen der zweiten und ersten Standardaddition berechnet wurden, überraschend gering. Da die Wiederfindung der meisten Elemente sich im Bereich von 80–90 % bewegte, wurde ein systematischer Fehler vermutet, beispielsweise durch anteilige Verdampfung des Selens. In der Tabelle sind daher auch die Wiederfindungen bei einem vermuteten 10 %igen Verlust von Se dargestellt. Die Werte liegen damit näher am erwarteten Bereich, zeigen aber dennoch teilweise deutliche Abweichungen von 100 % nach unten. Der Hauptgrund für die geringe Wiederfindung war wahrscheinlicher die relativ geringe Konzentration der Analyte in den Proben in Verbindung mit einer zunehmend schlechteren Empfindlichkeit des Geräts mit zunehmend alternder Röntgenröhre.

Die Bestimmungsgrenzen der Methode sind in Tabelle 45, zusammengefasst mit denen anderer Methoden, aufgeführt.

Tabelle 26: TXRF-Wiederfindung bei Verwendung von Selen als internem Standard.

Rechts: Wiederfindung bei der Annahme von 10 % Se-Verlust beim Eintrocknen.

Element	Wiederfindung /%	Wiederfindung bei An- nahme Se-Verlust /%
Ca	64	71
Ti	89	99
Cr	88	98
Mn	90	100
Fe	84	93
Co	76	84
Ni	76	84
Cu	72	80
Zn	80	89
Ga	88	98
Ge	86	96
As	95	105
W	82	91
Tl	69	77

4.6 Zusammenfassung

Die TXRF erwies sich wie erwartet als prinzipiell geeignete Methode für die Spurenbestimmung schwererer Elemente. Der analytisch nutzbare Massenbereich kann bei ausreichend hohen Konzentrationen und Anpassung der Kalibrierung auch bis zu Phosphor ausgedehnt werden, allerdings nur mit deutlich größeren Unsicherheiten für P, K und Ca. Es wurden mehrere interne Standards zur Quantifizierung ausprobiert, von denen Yttrium und Selen sich mit gewissen Vor- und Nachteilen als geeignet erwiesen. Selen eignet sich nur zur Zugabe vor dem letzten Schritt, vor der Eintrocknung der Probe auf dem TXRF-Probenträger. Hier ist dennoch mit leichten Verlusten an Se zu rechnen. Die Richtigkeit der Ergebnisse ist aufgrund der Kalibrierung mit einem Vergleichsstandard wesentlich besser als bei GD-MS-Messungen nach dem Standard-RSF-

Konzept, kommt aber an die der ICP-MS nicht heran. Yttrium kann auch vor dem Auflösen der Probe zugegeben werden, um Informationen über das Gesamtverfahren und nicht nur die Endbestimmung zu erhalten, stört aber die Messung von Phosphor.

Die Probenvorbereitung gestaltet sich wegen der deutlich höheren Anforderungen an die Matrixevaporation zunächst etwas langwieriger als für die ICP-MS. Sie kann über die Säuremenge gesteuert werden, das Auflösen benötigt dann allerdings mehr Zeit. Die Auftragung und Messung der Proben kann so allerdings deutlich schneller als bei der ICP-MS durchgeführt werden. Insgesamt ist die TXRF in dieser Form eine willkommene Ergänzung des Methodenspektrums. Sie eignet sich für die Quantifizierung der Übergangsmetalle in Proben mit einem gewissen Verunreinigungsgehalt, beispielsweise Feedstock-Si. Für die Bulkanalytik von Si-Einkristallen wird die Kombination aus benötigter Anreicherung zum Nachweis der Verunreinigungen und der für eine korrekte Messung benötigten Vollständigkeit der Si-Evaporation nicht erreicht.

Aufgrund des eingeschränkten Nutzens der Methode hinsichtlich der Erfassung aller relevanten Analyte wurde das Verfahren nicht weiter verbessert und das volle Potential der TXRF nicht ausgeschöpft. Der Schwerpunkt dieser Technik wird weiterhin vor allem bei der Oberflächenanalytik [284-287] liegen, die in dieser Arbeit nicht angewandt wurde.

Kapitel 5: Glimmentladungs-Massenspektrometrie

Als erste Feststofftechnik sollte die GD-MS für die Analyse von Solarsilicium optimiert werden. Schwerpunkte lagen auf den richtigen Messeinstellungen und der Kalibration über RSF.

5.1 Isotope und Interferenzen

Die relevantesten Störungen ergeben sich aus Verbindungen des Plasmagases Argon, der Matrix Silicium und weiteren Bestandteile des Gases (N, O) und der Probe, insbesondere den Dotierelemente B und P. Gestörte Isotope und deren relevanteste Störungen sind in Tabelle 27 aufgelistet. Einige besonders bedeutende Analyte wurden in mehreren Auflösungen gemessen, um die statistische Auswertbarkeit der Daten zu verbessern und Fehler auszuschließen. Die gemessenen Isotope in der optimierten Methode waren: ^7Li , ^{11}B , ^{23}Na , ^{28}Si , ^{82}Se , ^{88}Sr , ^{95}Mo , ^{98}Mo , ^{109}Ag , ^{121}Sb , ^{123}Sb , ^{182}W , ^{184}W , ^{197}Au , ^{201}Hg , ^{202}Hg , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{238}U in niedriger Auflösung ($R = 300$); ^7Li , ^{11}B , ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{26}Mg , ^{27}Al , ^{28}Si , ^{31}P , ^{32}S , ^{35}Cl , ^{44}Ca , ^{47}Ti , ^{48}Ti , ^{49}Ti , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{58}Ni , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{88}Sr , ^{238}U in mittlerer Auflösung ($R = 4000$); ^7Li , ^{28}Si , ^{31}P , ^{32}S , ^{35}Cl , ^{39}K , ^{68}Zn , ^{69}Ga , ^{71}Ga , ^{74}Ge , ^{75}As , ^{238}U in hoher Auflösung ($R = 10000$).

5.2 Massenkalibration und Memoryeffekte

Zur Ermittlung geeigneter Ankermassen zur Korrektur der Feineinstellung der Massenkalkulation wurde das Gesamtspektrum einer Czochralski-Si-Probe in mittlerer Auflösung aufgenommen (Abbildung 40). Geeignete Referenzsignale sollten:

- gegenüber benachbarten Signalen eindeutig identifizierbar sein
- in der Nähe wichtiger Analytsignale liegen
- eine ausreichend hohe Intensität aufweisen, aber nicht unnötig hoch sein, um den Detektor zu schonen

- eine reproduzierbare, probenunabhängige Intensität aufweisen; Signale von Matrix- und Plasmagas-Ionen und deren Verbindungen sind also bevorzugt.

Tabelle 27: Interferenzen und benötigte Auflösungen für Analyte in der GD-MS.

Nicht gezeigte Isotope werden in niedriger Auflösung gemessen.

Gemessen in mittlerer Auflösung			Gemessen in hoher Auflösung		
Isotop	Interferenz(en)	Benötigte Auflösung	Isotop	Interferenz(en)	Benötigte Auflösung
²⁴ Mg	Ca ⁺⁺	-2732	³¹ P	s. Tabelle	links
²⁶ Mg	CN	1270	³⁹ K	ArH	5690
²⁷ Al	CN	1085	⁶⁸ Zn	ArSi	4696
³¹ P	SiH	3951	⁶⁹ Ga	ArSi	5184
	NO	1458	⁷¹ Ga	ArP	6196
⁴⁴ Ca	SiO	2688	⁷⁴ Ge	ArAr	8129
⁴⁷ Ti	PO	2777	⁷⁵ As	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl	7773
⁴⁸ Ti	ArC	2447		³⁸ Ar ³⁷ Cl	10644
⁴⁹ Ti	ArB	2026			
⁵² Cr	ArO	2367			
⁵³ Cr	ArC	2111			
⁵⁵ Mn	ArN	2248			
⁵⁶ Fe	ArO	2503			
⁵⁸ Ni	ArO	2213			
⁵⁹ Co	ArF	2137			
⁶⁰ Ni	SiSi	3578			
	SiS	3292			
⁶³ Cu	POO	1852			
⁶⁵ Cu	ArSi	3997			

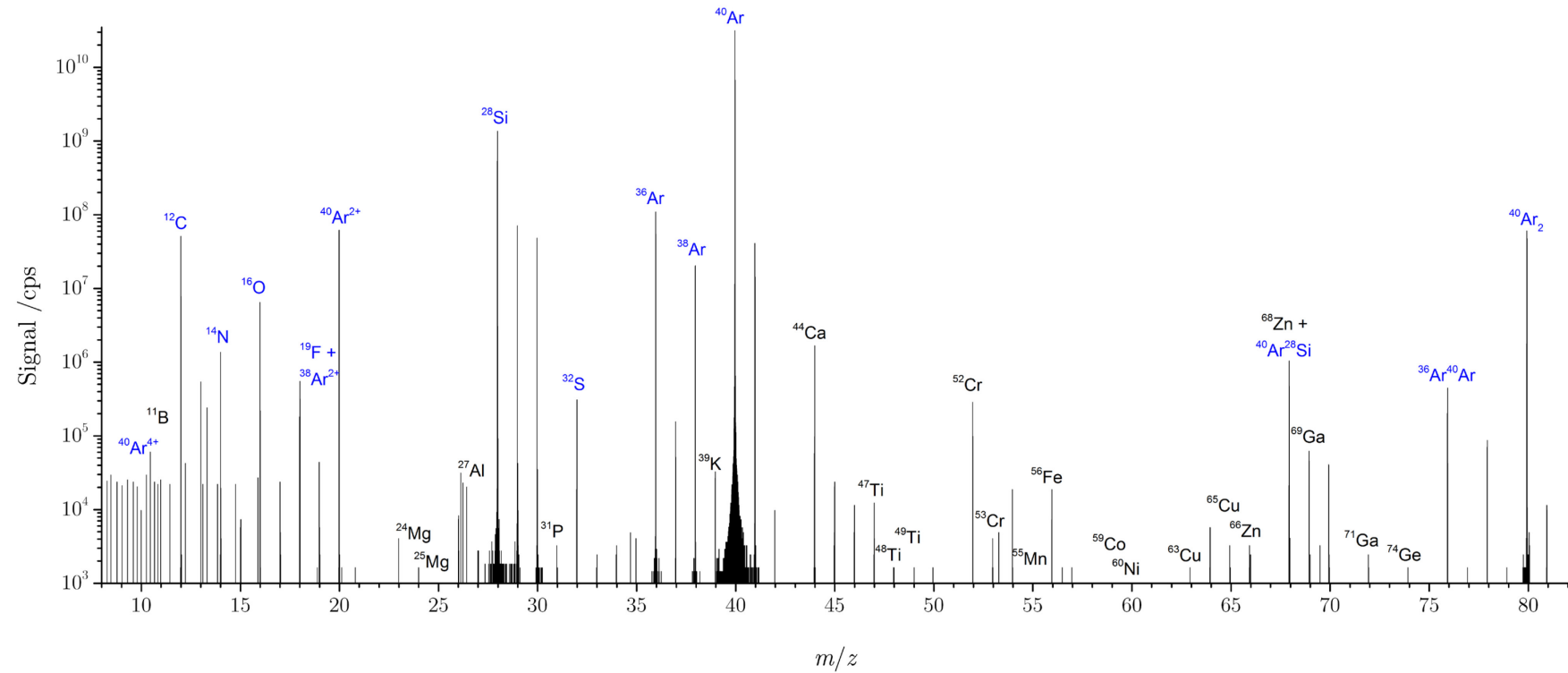


Abbildung 40: In der GD-MS zu messende Isotope in mittlerer und hoher Auflösung und potentielle Ankermassen. Die Ankermassen sind blau dargestellt.

Bei niedrigen m/z -Werten erfordert ^{11}B eine Korrektur. Dafür eignen sich prinzipiell ^{12}C und eins der zahlreichen Signale von vierfach geladenen Ar-Ionen. $^{40}\text{Ar}^{4+}$ ist von den benachbarten Signalen hinreichend unterscheidbar und belastet den Detektor nicht so sehr wie das sehr intensive ^{12}C .

Das Matrix-Ion $^{28}\text{Si}^+$ muss für die IBR-Berechnung gemessen werden. Um die Korrektur von Magnesium durch "Bracketing" zu verbessern, bieten sich $^{19}\text{F}^+$ (aus HF-Reinigungsschritten der Graphitteile) und $^{40}\text{Ar}^{2+}$ an; $^{38}\text{Ar}^{2+}$ hat durch geringe natürliche Häufigkeit eine zu geringe Intensität.

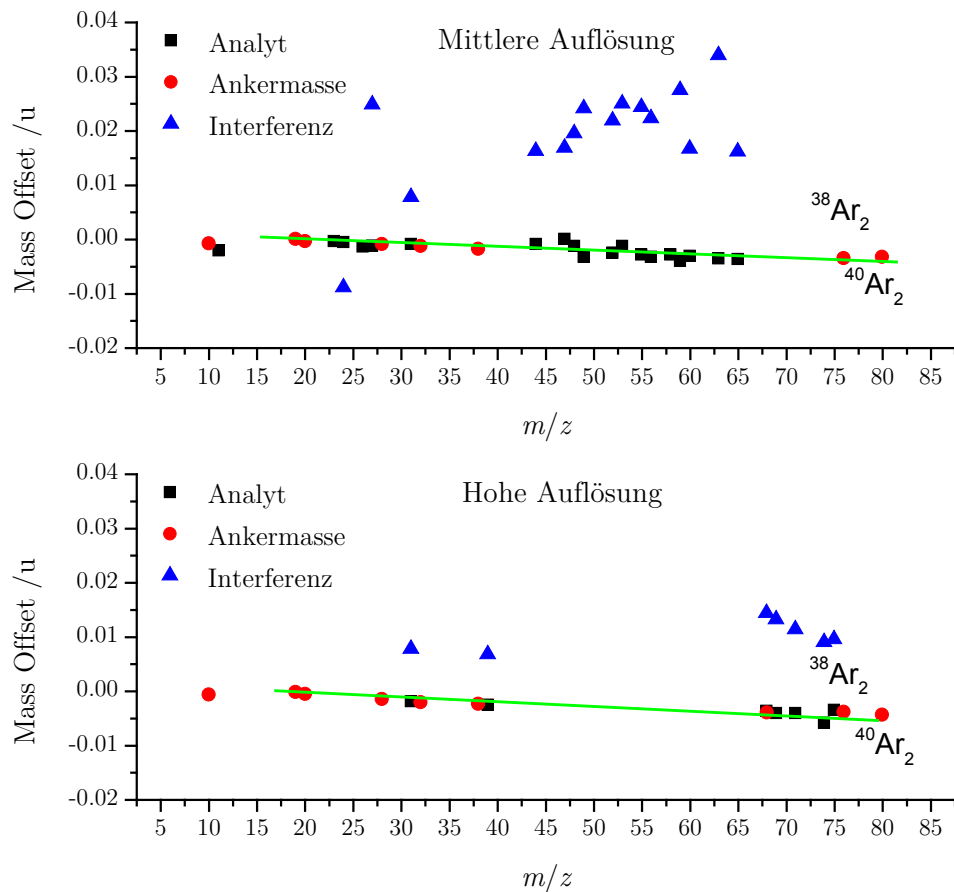


Abbildung 41: Mass Offset-Korrektur durch die Verwendung von Ankermassen.
 • Ankermassen, ■ Analyte, ▲ Theoretische Mass Offsets der Störungen der betreffenden Analyte.

Für das wichtige Dotierelement ^{31}P wurde zusätzlich ^{32}S als Ankermasse eingeführt, welches in hohen Mengen aus den Graphitteilen der Quelle und Schläuchen des GD-MS stammt. Der mittlere m/z -Bereich wurde mit dem Ar-Isotop mit der geringsten natürlichen Häufigkeit, $^{38}\text{Ar}^+$, korrigiert. Im höheren Massenbereich sind $^{40}\text{Ar}^{28}\text{Si}^+$, $^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ und $^{40}\text{Ar}_2^+$ geeignete Ankermassen. Letzteres wurde in dieser Arbeit als Ankermasse in der hohen Auflösung verwendet, in der die hohe Intensität noch deutlich abgemildert wird. Die Korrektur der "mass offsets" mittels Ankermassen funktioniert ausgezeichnet und erlaubt eine eindeutige Unterscheidung der Analytsignale von Störsignalen (Abbildung 41).

5.3 Stromstärke und Brennfleckform

Eine Fotografie von Wafern, die mit unterschiedlichen Stromstärken bei einem Gasfluss von 350 mL min^{-1} gemessen wurden, zeigt Abbildung 42. Die Proben, die bei 60 (nicht gezeigt) und 50 mA gemessen wurden, sind innerhalb der 10 Minuten der Messung durchgebrannt, was das Glimmentladungsplasma kollabieren ließ. Erst mit 40 mA oder weniger konnte die Probe gemessen werden, wobei zunehmend kleinere Signale registriert wurden. Tatsächlich zeigten die Messungen bei 30 und 25 mA keine verwertbaren Signale.

In Abbildung 43 sind die Profile der Krater von 5 mm dicken Proben, die bei 60 mA untersucht wurden, mit dem Krater des Wafers, der bei 40 mA gemessen wurde, gegenübergestellt. Der Brennfleck der dickeren Probe ist zwar nicht eben, so dass eine exakte Tiefenprofilanalyse nicht durchführbar ist, aber deutlich glatter und durch die höhere Sputterrate auch tiefer als beim Wafer. Die Basis des Wafer-Brennflecks ist nur halb so tief wie bei der 5-mm-Probe. Auch sind beim Wafer tiefe Furchen, wahrscheinlich an Korngrenzen, zu beobachten.

Die Gleichstrom-GD-MS mit schnellem Gasfluss eignet sich damit nur sehr eingeschränkt zur Waferanalytik. Der Bereich der Stromstärke, in dem die Probe noch nicht durchbrennt, aber gleichzeitig analytisch verwertbare Signale liefert, ist sehr klein. Bereits bei 40 mA nimmt die Signalintensität derart ab, dass kaum Signale über der Nachweisgrenze erhalten werden. Beprobungen aus dem Inneren des Kristalls sollten

daher an "Dickwafern" von einigen Millimetern Dicke durchgeführt werden. Das wurde im Folgenden entsprechend von den Industriepartnern beim Wafering berücksichtigt und umgesetzt. Bei direkter Waferanalytik werden in der Literatur deutlich bessere Resultate mit gepulsten und/oder Radiofrequenz-Techniken erzielt [194, 196, 198, 351], die hier nicht zur Verfügung standen.

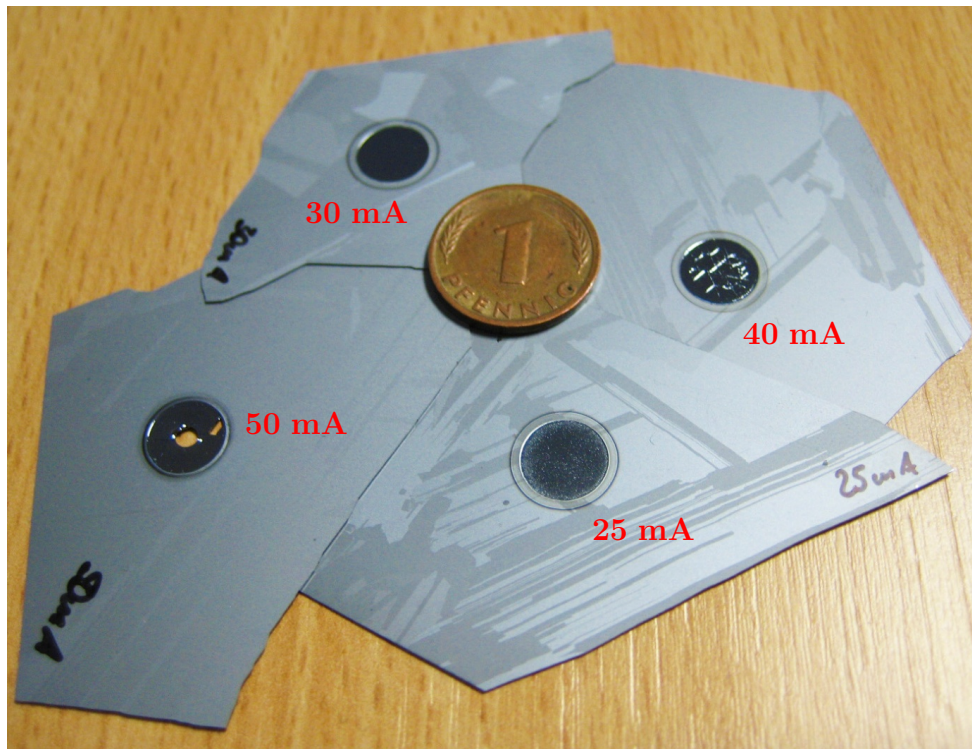


Abbildung 42: Brennflecke auf Wafern von ca. 200 µm Stärke nach 10 min Messung mit verschiedenen Stromstärken.

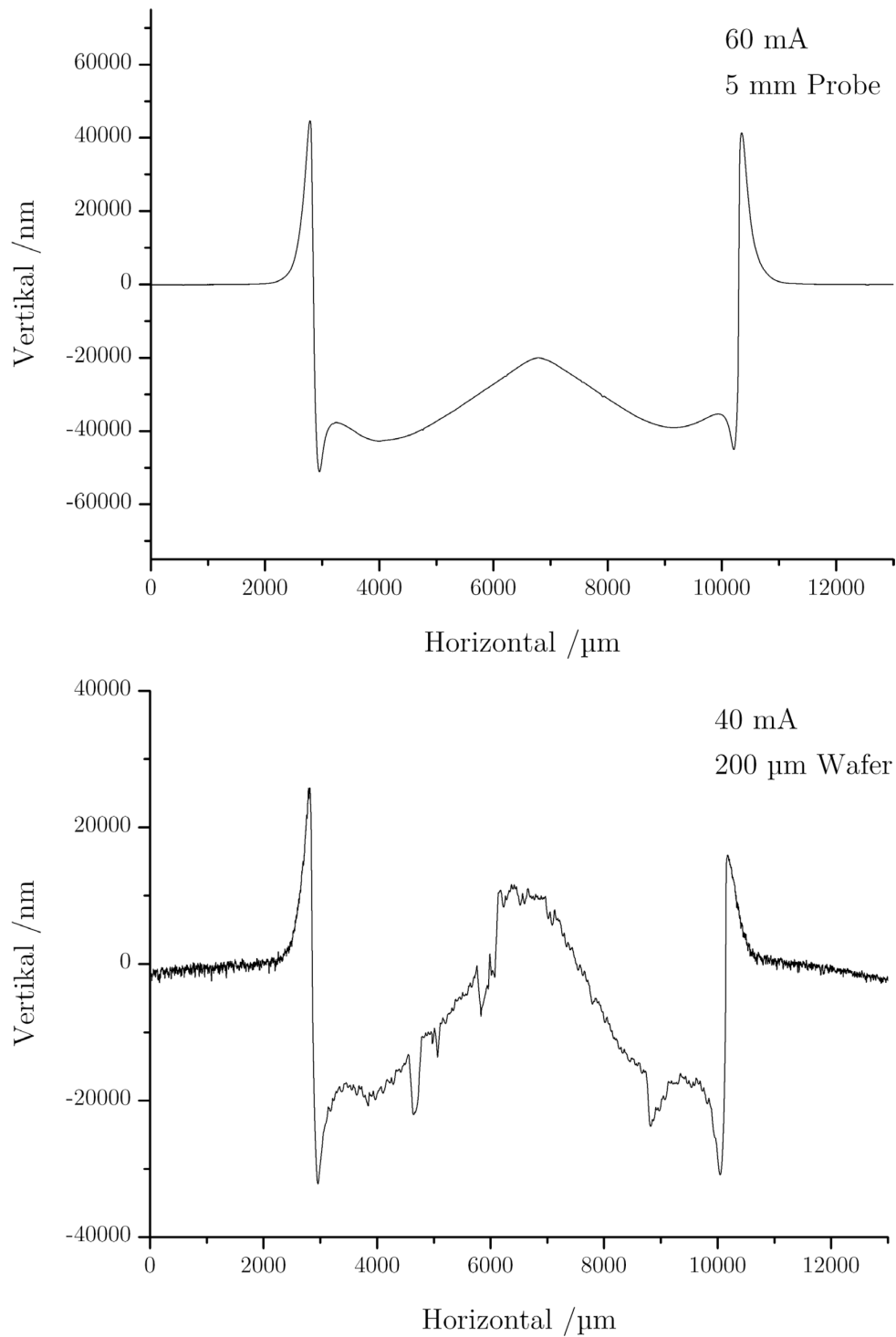


Abbildung 43: Kraftmikroskopmessungen von Brennflecken auf 5 mm starken Proben (oben) und Wafern von ca. 200 µm Stärke nach 10 min Messung.

5.4 Stabilität der Messsignale und Sputterrate

Bei ersten Messungen von Industrieproben fiel eine große Instabilität der Signale von ^{28}Si und der vom Gerät angelegten Spannung bei fest vorgegebener Stromstärke auf. Die Spannungswerte schwankten insbesondere während der ersten 60 s oft um mehr als 100 V. Innerhalb von 15 min Messzeit stabilisierte sich die Spannung asymptotisch, schwankte aber von Probe zu Probe sehr stark (Tabelle 28). Das Si-Signal war über die gesamte Messung instabil (Abbildung 44).

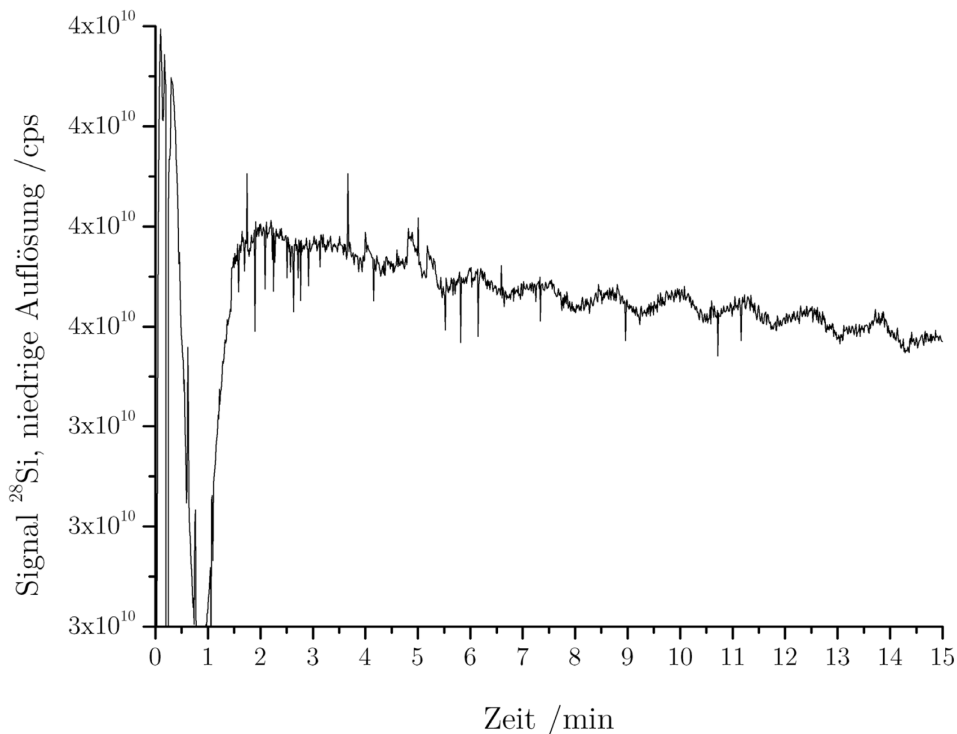


Abbildung 44: Signal von ^{28}Si mit sekundären Geräteeinstellungen wie für die Metallanalytik.

Die asymptotische Annäherung an einen stationären Zustand nach vergleichsweise langer Zeit legt nahe, dass andere Effekte als die Ausbildung eines Gleichgewichts im Plasma hier maßgeblich waren. Da nach Formel (7) die Spannung bei konstantem Strom vom Widerstand der Probe abhängt und der Widerstand von Halbleitern wiederum sehr temperaturabhängig ist, wurde testweise die Temperatur der Probenkühlung

verändert. Diese wird durch ein Peltier-Element gewährleistet, welches standardmäßig, von der Metallanalytik übernommen, auf 15 °C eingestellt ist. Diese wurde auf verschiedene Temperaturen eingestellt und das ^{28}Si -Signal aufgenommen (Abbildung 45). Dabei zeigte sich, dass Si-Signal und Temperatur der Probenkühlung bei unterschiedlichen Einstellungen auf unterschiedliche Art schwanken. Bei der Einstellung -7 °C stieg die Temperatur bis zum Ende der Messung auf 0 °C an, wurde aber nicht kontinuierlich überwacht. In gleichem Maße stieg die Intensität des ^{28}Si -Signals mit der Temperatur. Ein analoges Verhalten konnte bei der Einstellung 0 °C beobachtet werden, bei 15 °C schließlich führte die Nachregelung des Peltier-Elements zu einem schwankenden Verlauf von Signal und Temperatur. Mit 30 °C konnte ein stabiles Si-Signal und eine stabile Temperatur erhalten werden.

Offenbar reicht das Kühlvermögen des Peltier-Elements für niedrigere Temperatureinstellungen nicht aus, da sich die Si-Probe mit ihrem relativ hohen Widerstand zu sehr aufheizt. Gleichzeitig wird mit der höheren Temperatureinstellung schneller ein Temperaturgleichgewicht erreicht und die Leitfähigkeit der Proben allgemein, unabhängiger vom Dotierungs- und Verunreinigungsgrad, verbessert. Damit sollten die Spannungswerte unterschiedlicher Proben angeglichen werden und die Messungen reproduzierbarer werden. Tabelle 28 zeigt, dass dies tatsächlich der Fall ist. Die Peltier-Element-Einstellung von 30 °C wurde für alle weiteren Versuche beibehalten.

Tabelle 28: Spannung nach Start des GD-Plasmas und nach 15 min Messzeit für unterschiedliche Einstellungen der Peltier-Kühlung.
 $n = 13$ für 15 °C , $n = 11$ für 30 °C .

Temp. Pel- tier-Element	Spannung /V nach...		Min	Max
	Ca. 60 s Ein- brennzeit	15 min Messung		
15 °C	951 ± 64	963 ± 90	775 V	1120 V
30 °C	755 ± 61	766 ± 38	700 V	840 V

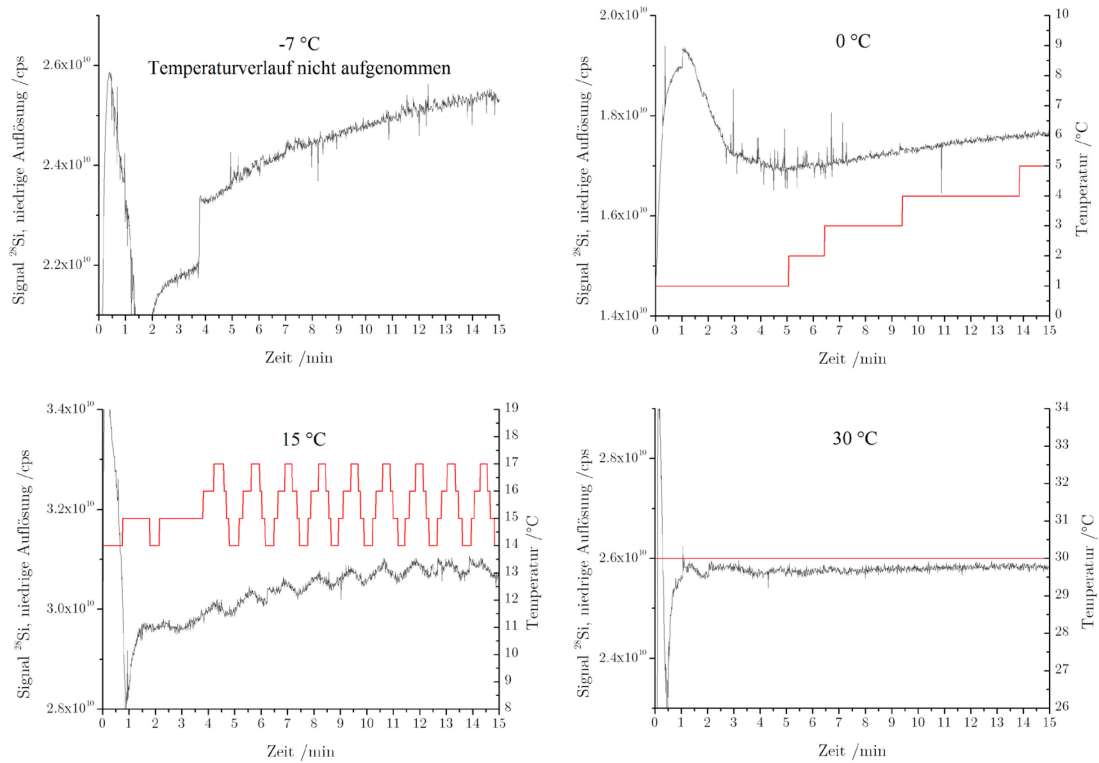


Abbildung 45: Signal von ^{28}Si mit unterschiedlichen Einstellungen der Peltier-Kühlung sowie die sich daraus ergebende Temperatur der Quelle.

5.5 Einbrennverhalten und Vorsputterzeit

Eine typische Messung sollte aus mindestens zwei, eventuell drei Phasen bestehen: Die erste Einbrennphase, in der sich das Plasma und das Sputtern stabilisieren, sowie die Zone der Oberflächenverunreinigungen heruntergebrannt wird. Eine zweite Phase der konstanten Messbedingungen. Und schließlich eine dritte Phase des tiefen Brennflecks, in der zunehmend Effekte eine Rolle spielen, die bei tieferen Kratern auftreten [352].

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, erfolgt bei einer Peltier-Einstellung von 30 °C die Stabilisierung des Plasmas und des Einbrennverhaltens innerhalb von 3–5 Minuten. In diesem Versuch wurden nun drei Proben hinsichtlich der Dauer zur Stabilisierung der Messsignale der Analyten gemessen. In der Signalstabilität der Verunreinigungen sind sowohl die Stabilisierung des Abbrennens wie auch die Entfernung der Oberflächenverunreinigungen enthalten.

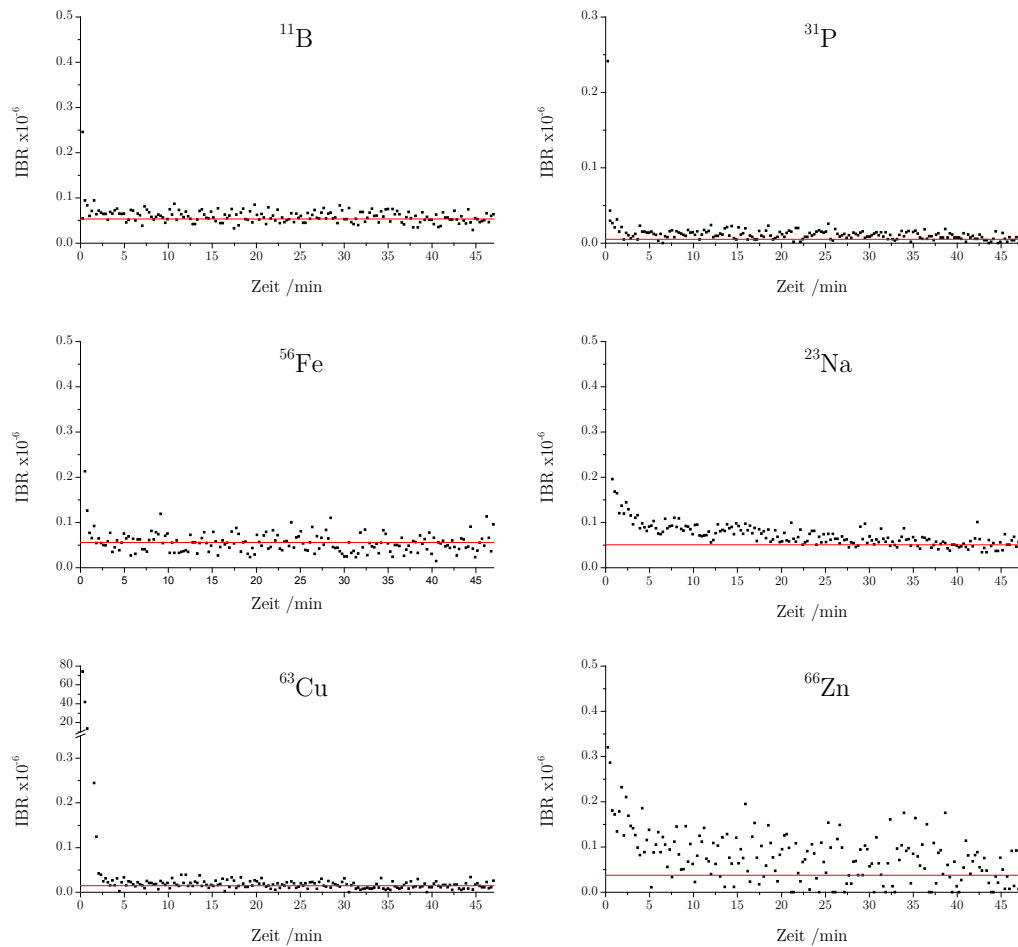


Abbildung 46: Typische Verläufe der IBR während der ersten 45 min einer Messung.

Geschliffene Probe aus der "Schwarte" eines polykristallinen Si-Kristalls.

Die Signalverläufe der drei für diesen Versuch gemessenen Proben waren sehr ähnlich. Ein repräsentatives Beispiel ist in Abbildung 46 gezeigt. Für eine bessere Aussagekraft sind nicht die Signalstärken, sondern die IBR von B, P, Fe, Na, Cu und Zn gezeigt. Die IBR von Al und Cr waren zu niedrig zur Auswertung. Die Intensitäten der Analyte sind zu Beginn oft recht hoch, nehmen aber sehr schnell ab. Insbesondere Kupfer, als wesentlicher Bestandteil der Quelle, zeigt sehr große Signale zu Beginn der Messungen. In fast allen Fällen ist bereits nach 5 min ein Plateau-Signalniveau erreicht. Lediglich das Na-Signal benötigt mehr Zeit zur Stabilisierung, vermutlich wegen des ubiquitären Vorkommens vor allem im Staub, welches beim Probenwechseln in die GD-

Quelle eingebracht wird. Eine Vorsputterzeit von 10 min wurde für alle weiteren Messungen übernommen.

5.6 Ermittlung der Sinnvollen Messzeit

Die maximale sinnvolle Messzeit wird durch die Änderungen im Sputter- und Ionisationsverhalten bestimmt, welche bei der Bildung tieferer Krater auftreten. Die beiden für diesen Versuch gemessenen Proben zeigten fast gleiche Signalintensität (Abbildung 47), allerdings sehr unterschiedliche Sputterraten. Der Kurzschluss bei der Messung der hochdotierten Roh-Si-Probe erfolgte nach 115 min, die Vorsputterzeit von 10 min eingerechnet, bei der Czochralski-Si-Probe aber erst nach 190 min. Das Zeitfenster größter Mess-Stabilität hinsichtlich der Si-Signale ist 0–40 min nach der Vorsputterzeit für die leitende Probe und 30–110 min für die Czochralski-Si-Probe.

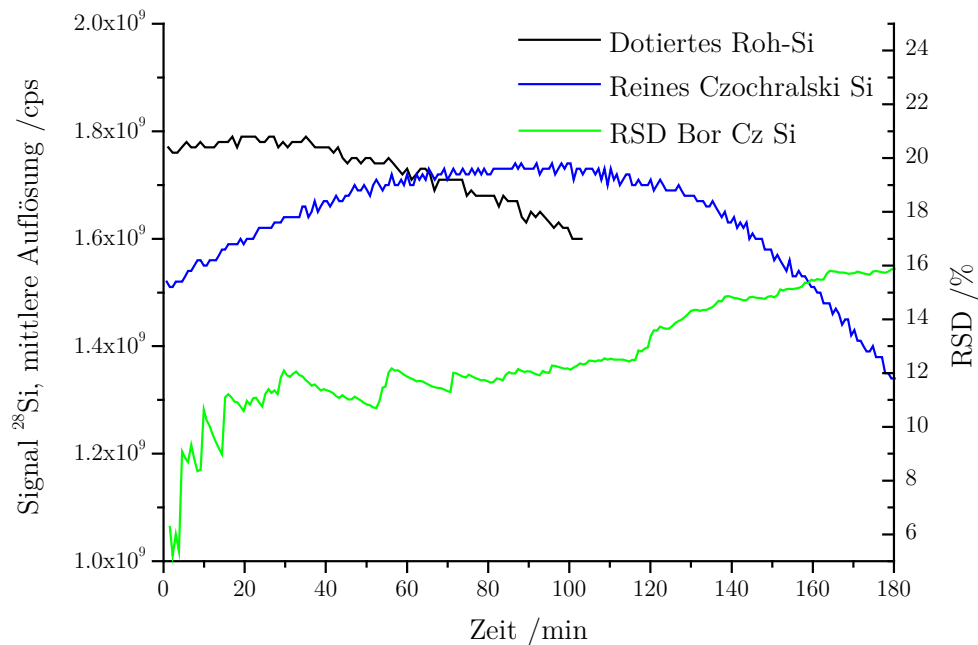


Abbildung 47: Signalintensität von ^{28}Si für dotiertes Roh-Si (schwarz) und hochreines Czochralski-Si (blau) im Anschluss an 10 min Vorsputterzeit. Das Signal wurde aufgenommen, bis ein Kurzschluss durch Redeposition von Material auftrat. Die relative Standardabweichung der Bor-IBR (grün) nimmt mit der Zeit zu.

Die integrierte relative Standardabweichung der auswertbaren Elemente, das heißt, die Standardabweichung aller Messpunkte von der ersten bis zur n -ten Messung, ist in den Abbildungen 47 (Bor in Czochralski-Si) und 48 (B, P, Ge, Cu, Zn in Roh-Si) gezeigt. Mit sehr langer Messzeit nehmen diese zu. Beim Czochralski-Si ist dies nach 110 min der Fall, der Zeitpunkt, wo auch das Si-Signal abzunehmen beginnt. Im Roh-Si nehmen die Standardabweichungen der Elemente 30–50 min nach Ende der Vor-sputterzeit stark zu. Die niedrigsten Standardabweichungen werden nach 30 min erreicht. Die Analysenprozedur wurde so angepasst, dass jede Probe $10\times$ mit einer Messmethode aus drei Scans und einer Wiederholung gemessen wurde. Das entsprach einer Messdauer von 32 Minuten und lieferte eine statistisch gut auswertbare Datenmenge von 30 Werten pro Isotop.

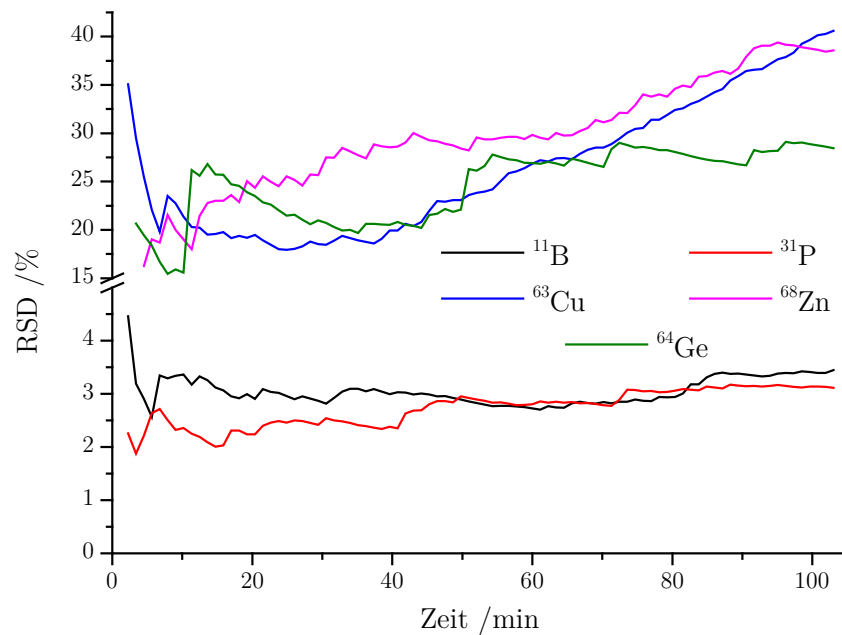


Abbildung 48: Entwicklung der relativen Standardabweichungen von B, P, Cu, Ge und Zn von der ersten bis zur n -ten Messung im Roh-Si nach 10 min Vor-sputterzeit.

5.7 Relative Empfindlichkeitsfaktoren

Die ersten Versuche, relative Empfindlichkeitsfaktoren für Si-Matrix abzuschätzen bzw. die Anwendbarkeit der vom Gerätehersteller zur Verfügung gestellten Standard-RSF für Eisen zu überprüfen, wurden mit den Laborvergleichsproben der ICP-MS (vgl. Teil D - 3.5) durchgeführt. Die Eisen-RSF wurden dafür auf Si-Matrix umgerechnet. Diese Versuche fanden noch vor jeglicher Optimierung der GD-MS-Methode statt, für wenige Elemente bei 350 mL min⁻¹ Ar-Fluss und 15 °C Peltier-Temperatur. Die Extraktionslinse wurde noch nicht vor der Messung getauscht, zuvor wurden Cu-Matrices gemessen. Die Ergebnisse (Tabelle 29) waren bereits sehr zufriedenstellend. Der Cu-Gehalt war jedoch durch die Verunreinigung des Messgeräts viel zu hoch, so dass aus dieser Beobachtung die Verwendung einer matrixspezifischen Extraktionslinse abgeleitet wurde (vgl. auch Abschnitt 5.2).

Eine Studie zur Bestimmung der RSF anhand von synthetischen Proben wurde von Di Sabatino et al. [295] (vgl. Teil B - 9.4) veröffentlicht, bevor weitere Versuche in diese Richtung unternommen wurden. Die dort gefundenen RSF widersprachen den bisherigen Funden in der Literatur, dass die RSF-Werte weitestgehend matrixunabhängig sind und sich in relativ engen Intervallen bewegen [353, 354], was beim Halbleitercharakter von Si aber zu erwarten sein konnte. Sie bestimmten die RSF für 16 Elemente mit angegebenen Unsicherheiten von rund 10 % bei zwei verschiedenen Sets von Einstellungen am Messgerät: 300 mL min⁻¹ Ar und einer dabei erreichten Spannung von ca. 1000 V (Set 1) und 400 mL min⁻¹ Ar bei 800 V (Set 2). In Tabelle 30 sind die von Di Sabatino et al. verwendeten RSF-Sätze für die durch sie bestimmten Elemente aufgeführt. Die RSF aller anderen Elemente bei Verwendung der RSF von Di Sabatino wurden auf 1 gesetzt. Zur Information sind in Tabelle 31 noch die sich aus den Standard-RSF ergebenden RSF für Si-Matrix für die anderen Elemente gezeigt.

Es fällt auf, dass die von Di Sabatino et al. bestimmten RSF teilweise in extrem hohen Maße von den Messparametern abhängen. Die Variation der Spannung kann als Maß für die Schwankungen der Messbedingungen oder Sputter-Eigenschaften angesehen werden. Wie im Spannungsvergleich nach Tabelle 28 zu sehen ist, unterscheiden sich die Proben dahingehend auch bei konstanten Messbedingungen in gewissen Grenzen

voneinander. Somit stellt sich die Frage, ob eine präzise Quantifizierung der Gehalte in Si möglich ist. Sollten die elektrischen und Sputter-Eigenschaften des Siliciums vom Dotierungsgrad abhängen, wovon bei einem Halbleitermaterial ausgegangen werden kann, kann eine RSF-Bestimmung mit so hochverunreinigtem Material wie von Di Sabatino et al. benutzt auch falsche Ergebnisse liefern. Eine Gehaltsabhängigkeit der RSF einiger Elemente wurde auch bei elektrisch leitenden Materialien beobachtet [355], bei Halbleitern ist dieses Verhalten noch deutlich wahrscheinlicher. Daher wurde versucht, über reale Si-Proben verlässliche RSF zu errechnen.

Tabelle 29: Vergleich der Gehalte in den Laborvergleichsmaterialien A und B nach ICP-MS und GD-MS unter Verwendung von umgerechneten Stahl-RSF.

	Material A					
	ICP-MS			GD-MS		
B	4281	±	261	4576	±	50
Na	21	±	8	53	±	50
Al	62	±	16	59	±	15
P	5375	±	508	3866	±	108
Cu	<2			406	±	93
As	2.4	±	0.1	10	±	3
	Material B					
	ICP-MS			GD-MS		
B	650	±	18	781	±	7
Na	288	±	126	14	±	9
Al	75	±	13	47	±	31
P	2159	±	55	1870	±	6
Cu	5	±	2	453	±	10
As	41	±	8	67	±	10

Tabelle 30: RSF für Si nach dem Standard-RSF-Konzept und Set 1 und 2 von Di Sabatino et al. [295]

Element	Standard-RSFs	RSFs Set 1	RSFs Set 2
B	2.13	1.5	0.6
Al	0.42	0.8	0.7
P	1.20	1.1	0.9
Ca	0.15	0.4	1.3
Ti	0.13	0.2	0.5
Cr	0.42	0.5	0.8
Mn	0.33	0.3	0.6
Fe	0.33	0.5	0.9
Ni	0.50	0.4	0.7
Cu	0.80	0.7	0.9
Zn	1.26	0.1	0.1
Mo	0.30	0.3	0.8
W	0.53	0.2	1.4
Pb	0.45	0.2	1.3

Tabelle 31: RSF weiterer Elemente, wie sie sich für Si nach dem Standard-RSF-Konzept ergeben.

*für Eisen nicht definiert und auf 1 gesetzt.

Element	RSF	Element	RSF	Element	RSF
Li	1.02	Cl	0.33*	Se	1.24
Be	1.66	K	0.19	Sr	0.17
F	0.33*	Co	0.34	Ag	1.27
Na	0.31	Ga	0.77	Sb	1.61
Mg	0.50	Ge	0.44	Au	0.78
S	1.13	As	1.69	Hg	1.43

Für viele Elemente ist die Verteilung in realem Solar-Si jedoch zu inhomogen und die Gehalte zu klein für eine sichere RSF-Bestimmung durch Vergleich mit ICP-MS-Messungen. Für die Dotierelemente Bor und Phosphor sollte die Bestimmung der RSF

Tabelle 32: Ermittelte RSF für Bor und Phosphor.

Es wurden zwei Teilproben des Materials A mittels GD-MS gemessen.

Bor							
Probe	ICPMS /ng g ⁻¹			IBR GD-MS ×10 ⁻⁹			Berech. RSF
Material A-1	4281	±	6 %	3421	±	2 %	1.25
Material A-2	4281	±	6 %	3930	±	3 %	1.09
Material B	650	±	3 %	479	±	14 %	1.36
122B	52	±	10 %	44	±	10 %	1.18
122T	48	±	7 %	44	±	13 %	1.08
139B	585	±	12 %	434	±	5 %	1.35
139M	536	±	10 %	413	±	5 %	1.30
139T	527	±	4 %	479	±	10 %	1.10
144B	844	±	7 %	693	±	14 %	1.22
144M	801	±	6 %	719	±	9 %	1.11
Mittlerer RSF							1.20 ± 0.14

Phosphor							
Probe	ICPMS /ng g ⁻¹			IBR GD-MS ×10 ⁻⁹			Berech. RSF
Material A-1	5375	±	9 %	3775	±	2 %	1.42
Material A-2	5375	±	9 %	4260	±	4 %	1.26
Material B	2159	±	3 %	1573	±	8 %	1.37
139B	1127	±	25 %	855	±	5 %	1.32
139M	827	±	20 %	641	±	7 %	1.29
139T	853	±	7 %	529	±	5 %	1.61
144B	1714	±	12 %	1408	±	3 %	1.22
144M	1528	±	12 %	1037	±	6 %	1.47
Mittlerer RSF							1.37 ± 0.19

aber sicher möglich sein, da diese üblicherweise in hohen Gehalten und in homogener Verteilung zugegeben werden. Weiterhin verteilen sich auch As, Ge, Ga und Se homogen in Si, deren Gehalte sind zur Auswertung aber oft zu gering. In zahlreichen typischen Industrie-Proben wurden die Gehalte von B, P, As, Ge und Ga mit ICP-MS und GD-MS gemessen und verglichen. Zusätzlich wurde in einem gezielt mit Fe verunreinigten Kristall über mehrere Kristallhöhen Messungen durchgeführt. Aus

den IBR ließen sich RSF ableiten (Tabellen 32–34). Gezeigt sind jeweils nur die Proben, in denen bei beiden Methoden Gehalte über der Bestimmungsgrenze gefunden wurden.

In vielen Proben konnten Bor und Phosphor mit beiden Methoden über der Bestimmungsgrenze gefunden werden. In beiden Fällen schwankten die berechneten RSF von Probe zu Probe etwas. Sie wurden schlussendlich zu, im Mittel, 1.20 (B) und 1.37 (P) berechnet und unterscheiden sich damit in hohem Maße von den – für die weitestgehend gleichen Geräteeinstellungen bestimmten – RSF von Di Sabatino et al., die jeweils 0.6 und 0.9 betragen. Ein Hinweis auf die Dotierungs-/Gehaltsabhängigkeit der RSF konnte nicht gefunden werden. Die Werte streuen innerhalb eines Kristalls (jeweils 122, 139 und 144) ähnlich wie zwischen völlig unterschiedlichen Proben.

Tabelle 33: Berechnete RSF für Arsen und Gallium.

Arsen							
Probe	ICPMS /ng g ⁻¹			IBR GD-MS ×10 ⁻⁹			Berech. RSF
Material B	41	±	20 %	24	±	29 %	1.71
139B	85	±	9 %	51	±	18 %	1.67
139M	59	±	9 %	32	±	19 %	1.85
Mittlerer RSF							1.75 ± 0.40
Gallium							
Probe	ICPMS /ng g ⁻¹			IBR GD-MS ×10 ⁻⁹			Berech. RSF
Material B*	5.9	±	7 %	7.9	±	52 %	0.75
803	1177	±	2 %	720	±	10 %	1.63 ± 0.17

Die RSF für As und Ga konnten jeweils nur für wenige beziehungsweise eine einzige Probe bestimmt werden. Bei Material B lag das Ga-Signal zwar knapp über der Bestimmungsgrenze, die Unsicherheit wurde jedoch als zu groß erachtet. Diese beiden Analyte wurden von Di Sabatino nicht bestimmt. Ein Vergleich mit den Standard-RSF (Tabelle 43) zeigt eine gute Übereinstimmung bei As, aber eine hohe Differenz bei Ga.

Tabelle 34: Berechnete RSF für Germanium und Eisen.

Rot = Werte der NAA

Germanium							
Probe	ICPMS /ng g ⁻¹			IBR GD-MS ×10 ⁻⁹			Berech. RSF
Material A-1	266	±	2 %	263	±	14 %	1.01
Material A-2	266	±	2 %	263		22 %	1.01
Material B	1270	±	2 %	1368	±	15 %	0.93
803	50	±	4 %	63	±	25 %	0.78
139B	203	±	14 %	286	±	13 %	0.71
139M	158	±	12 %	245	±	15 %	0.65
139T	159	±	9 %	154	±	33 %	1.03
144B	306	±	18 %	408	±	18 %	0.75
144M	301	±	18 %	270	±	14 %	1.11
Mittlerer RSF							0.89 ± 0.20

Eisen							
Probe	ICPMS /ng g ⁻¹			IBR GD-MS ×10 ⁻⁹			Berech. RSF
B2	11.2	±	15	14.2	±	26	0.79
B4	7.5	±	8	14.5	±	33	0.52
T2	6.9	±	18	10.3	±	27	0.67
T4	5.5	±	7	11.9	±	32	0.46
T6	5.3	±	13	11.6	±	33	0.46
T8	8.4	±	8	14.4	±	37	0.58
Mittlerer RSF							0.58 ± 0.18

Der Germanium-RSF wurde anhand von neun Proben berechnet und weist eine relativ hohe Unsicherheit auf. Im Mittel wurde wie bei Ga ein doppelt so hoher RSF bestimmt, wie er sich aus der Standard-RSF-Tabelle ableitet. Die Werte der Eisen-RSF stammen alle aus unterschiedlichen Kristallhöhen eines gezielt verunreinigten Kristalls. Die Gehalte bewegten sich somit in einem relativ engen Rahmen. Der bestimmende Faktor der Unsicherheit des RSF war die relativ große Mikroinhomogenität des Materials, wie sie in der GD-MS sichtbar wurde.

Tabelle 35: Vergleich der RSF: Standard-RSF, Di Sabatino und diese Arbeit.

	Standard-RSF	RSF Di Sabatino, Set 2	RSF dieser Arbeit
B	2.13	0.6 \pm 0.05	1.19 \pm 0.09
P	1.20	0.9 \pm 0.04	1.57 \pm 0.19
As	1.69	-	1.83 \pm 0.19
Ga	0.77	-	1.63 \pm 0.17
Ge	0.44	-	0.87 \pm 0.05
Fe	0.33	0.9 \pm 0.14	0.58 \pm 0.18

Die hier bestimmten RSF unterscheiden sich somit deutlich von den anderen verfügbaren Werten. Es ist anzunehmen, dass das auch für die anderen Analyte der Fall ist. Diese können aber ohne geeignetes Material, mit möglichst homogener Verteilung und realistischen Gehalten, nicht bestimmt werden.

5.8 Bestimmungsgrenzen

Die Ermittlung der Bestimmungsgrenzen erfolgt üblicherweise durch wiederholte Messung von Blindwerten oder durch Kalibrationsreihen. Beide Herangehensweisen eignen sich jedoch wegen der mangelnden Verfügbarkeit einer Konzentrationsreihe von Si-Materialien mit niedrigen Gehalten und allen voran der großen Inhomogenität der realen Proben, auch der Blindwerte, nicht für die Si-Analytik mittels GD-MS. Bei inhomogenen Proben führt eine ausreichend lange Messung zu einem richtigen Mittelwert [314]. Die Inhomogenität der Blindwertproben führt so dazu, dass bei der klassischen Subtraktion der ermittelten, mittleren Blindwertgehalte von den Probengehalten kein großer Fehler entsteht: Der Unterschied zwischen niedrigstem und mittlerem gefundenen Gehalt von Wiederholungsmessungen ist gering. Bei der Ermittlung der Bestimmungsgrenzen hingegen führt die Verwendung der Standardabweichung zu unrealistisch hohen Werten. Als Beispiele sind in Tabelle 36 die ermittelten Gehalte und Bestimmungsgrenzen von 5 und 10 mm cz-Blindwerten (je fünf Messungen) und

5 mm fz-Blindwerten (zehn Messungen) gezeigt. Die rechte Spalte zeigt die Bestimmungsgrenzen bei Berechnung anhand der fz-Blindwerte, bei der nur die Werte unterhalb des Medians berücksichtigt wurden, d.h. Ausscheidungen und Hotspots von Verunreinigungen nicht berücksichtigt wurden. Die Bestimmungsgrenzen sind hier deutlich geringer. Für einige Elemente kann sogar keine Bestimmungsgrenze nach dieser Methode angegeben werden, da in der Hälfte der Messungen gar kein Signal registriert wird. Weitere Beispiele, bei denen die klassische Berechnung der Bestimmungsgrenzen versagt, sind die Elemente B und P, die auch in den Blindwertmaterialien in hoher Dotierung zugefügt wurden. Eine konkrete Angabe der Bestimmungsgrenzen ist damit für viele Elemente nicht möglich und kann nur abgeschätzt werden, bspw. über das kleinste erfassbare Signal von "1 cps" bei einer Messung.

Tabelle 36: Mittelwerte (MW) und Abschätzung der Bestimmungsgrenzen (BG) der GD-MS (ng g^{-1}), bestimmt aus der Messung von verschiedenen Blindwertmaterialien und Verfahren.

Werte berechnet mit den RSF nach Di Sabatino, außer B, P, Ge, As, Ge und Fe, hier wurden eigene RSF angewandt.

k. S. = kein Signal beobachtet.

	5 mm cz		10 mm cz		5 mm fz		BG fz: <Median
	MW	BG	MW	BG	MW	BG	
Li	0.3	3	1	7	0.3	6	
B	29	20	28	28	135	51	47
F	323	131	466	219	673	549	420
Na	246	205	55	28	245	140	79
Mg	0.2	3	1	12	0.4	14	
Al	2	5	2	12	3	17	13
P	89	120	14	35	98	249	126
S	1800	3105	893	772	1880	6662	1774
Cl	551	789	430	290	498	657	298
K	174	173	61	80	53	100	80
Ca	34	193	45	586	9	173	
Ti	0.3	8	0.06	2	1	32	

	5 mm cz		10 mm cz		5 mm fz		BG fz:
	MW	BG	MW	BG	MW	BG	<Median
Cr	3	35	2	21	5	109	5.1
Mn	0	k. S.	0.2	2	0.1	2	
Fe	4.5	4.5	2.6	15.5	1.3	12	3.7
Co	0	k. S.	0.4	3	0.06	2	
Ni	2	11	2	14	1	11	4.8
Cu	50	58	25	59	22	48	35
Zn	17	41	40	801	16	42	26
Ga	1.6	15	54	773	3.3	47	
Ge	0.4	7.8	161	292	24	374	15
As	0.4	5.5	1.8	17	37	148	62
Se	22	26	35	48	46	78	64
Sr	0.3	3	0.4	4	0.4	4	1.5
Mo	1	6	2	7	2	7	4.0
Ag	3	6	4	9	7	11	4.3
Sb	0.1	1	0.1	1	7	17	11
W	0.1	2	0.4	2	0.5	5	
Au	0.04	0.5	0.3	1	0.3	2	0.7
Hg	143	306	48	80	23	41	21
Pb	1	3	4	12	7	15	12
U	0.12	2	0.1	3	0.2	5	

Für die Routinemessungen wurde folgende Vorgehensweise eingeführt: Zu jeder Messreihe wurden mehrere fz- und cz-Blindwerte an verschiedenen Punkten gemessen. An jedem Punkt wurden 10–15 Messungen durchgeführt. Die niedrigsten ermittelten Gehalte jedes Elements außer B, P, As und Ge (weil diese übliche Dotier- oder Misch-elemente sind) wurden als Geräteblindwert betrachtet und abgezogen. Zur Ermittlung der Bestimmungsgrenzen wurden alle Messungen der Proben gleicher Herkunft (also cz- und fz-Si für sich betrachtet) vereinigt und die Standardabweichung der Gehalte unter dem $Q_{0,33}$ -Quantil berechnet. Für jedes Element wurde die kleinere Standardabweichung gewählt. Das Neunfache des Wertes war die Bestimmungsgrenze.

5.9 Zusammenfassung und Anwendungen

Die GD-MS ist für Si-Matrix eine sehr ambivalente Methode. Als Volumenmethode (in der kontinuierlichen Gleichstrom-GD-MS) steht sie in direkter Konkurrenz zur ICP-MS. Die Probenvorbereitung ist für die Solarindustrie einfach zu bewerkstelligen: Aus einem Kristall können passende Proben beim Wafering herausgeschnitten werden, vor der Messung kann eine Ätzpolitur erfolgen oder eine längere Vorsputterzeit gewählt werden. Diese Arbeit ist auch bei der ICP-MS notwendig. Mit dem Auflösen, Verdünnen, Messen und Reinigungsarbeiten werden mit der ICP-MS 2½ Wochen für die Analyse von 54 Proben und 18 dazugehöriger Blindwerte benötigt. Mit der GD-MS ist dies in gut einer Woche zu schaffen (bei einer Messung/Probe). Die Bestimmungsgrenzen der GD-MS sind jedoch höher, was den Nutzen der Methode für besonders reines Si einschränkt.

In dieser Arbeit wurden im Vergleich zur bisherigen Literatur [39, 338] tiefergehende Untersuchungen zur Ermittlung der optimalen Messparameter angestellt, beispielsweise die Temperatureinstellung der Probe zur besseren Vergleichbarkeit unterschiedlicher Materialien. Die Spannungsschwankungen bei der Messung der hierfür sehr anfälligen Silicium-Proben wurden dadurch halbiert. Im Gegensatz zu der Arbeit von Di Sabatino et al. [295] wurden relative Empfindlichkeitsfaktoren mit Hilfe realer Si-Proben aus Industrieprozessen bestimmt, indem die Proben mit ICP-MS und INAA gegengemessen wurden. Dadurch konnten die RSF von weniger Analyten bestimmt werden, die erhaltenen RSF unterschieden sich aber deutlich von den Werten von Di Sabatino, was den Verdacht einer deutlichen Matrix- und Dotierungsabhängigkeit der Kalibrierung erhärtet. Die in dieser Arbeit erhaltenen RSF wurden in zahlreichen Routinemessungen und Vergleichen mit der ICP-MS, auch mit einem unabhängigen Institutspartner, bestätigt.

Die Bestimmung der RSF von zahlreichen Analyten in Si-Industrieproben steht noch aus, da bisher keine geeigneten Materialien hierfür gefunden werden konnten. Die schwierige Kalibrierbarkeit der Methode bleibt ihr größter Schwachpunkt, da er nicht einfach durch synthetische, dotierte Pulverpresslinge behoben werden kann.

Da in dieser Arbeit kein so extrem verunreinigtes Si-Material zur Verfügung stand wie von Di Sabatino et al. benutzt, konnte nicht zweifelsfrei bewiesen werden, dass die Unterschiede in den RSF zwischen den beiden Arbeiten auf variable, von der Reinheit abhängige Sputtereigenschaften des Si zurückzuführen sind. Auch in dieser Arbeit wurde eine moderate Streuung der RSF zwischen verschiedenen Materialien beobachtet. Diese Streuung zwischen unterschiedlichen Si-Materialien ist aber deutlich kleiner als die Differenz der hier gefundenen zu den zuvor von Di Sabatino et al. publizierten RSF. Die experimentellen Indizien und physikalische Grundüberlegungen sprechen dafür, dass verschiedene Qualitäten Solar-Silicium gut verglichen werden können. Für die Routineanalytik im Industrielabor bedeutet das besonders, dass vergleichende Messungen, beispielsweise Konzentrationsverläufe und mittlere Gehalte an verschiedenen Punkten eines Kristalls, sehr gut durchführbar sind. In vielen Fällen ist diese Information, auch semi-quantitativ, schon ausreichend. Eine Gegenmessung weniger, ausgewählter Proben beispielsweise mit ICP-MS oder NAA kann dann eine ausreichende Kalibrierung für den Gesamtkristall ergeben.

Diese relative Gehaltsmessung wurde im Laufe des Projekts vielfach angewandt. Ein Beispiel zeigt Abbildung 49: Hier wurde die Schwarte eines multikristallinen Si-Ingots an verschiedenen Punkten gemessen und ein Mapping der Verunreinigungen in der Höhe (unten nach oben, wie Kristallisationsverlauf) und in die Tiefe (tiegelnahe Außenwand zum Kristallinneren, nicht gezeigt) erzeugt. Daran lassen sich die vorhergesagten Verläufe ausgezeichnet beobachten, beispielsweise der frühere Anstieg des Kupfergehalts (Verteilungskoeffizient $k^0 = 4 \times 10^{-4}$, außerdem höhere Mobilität in festem Si [356, 357]) im Vergleich zu Chrom ($k^0 = 1.1 \times 10^{-5}$ [36]).

Die GD-MS ist somit (noch) keine alleinstehende, für alle Analyte absolute Methode, aber eignet sich insbesondere mit laufenden Gegenkalibrierungen ausgezeichnet für Probenvergleiche und Mappings sowie Tiefenprofilanalysen und Bestimmung von eindiffundierten Oberflächenverunreinigungen.

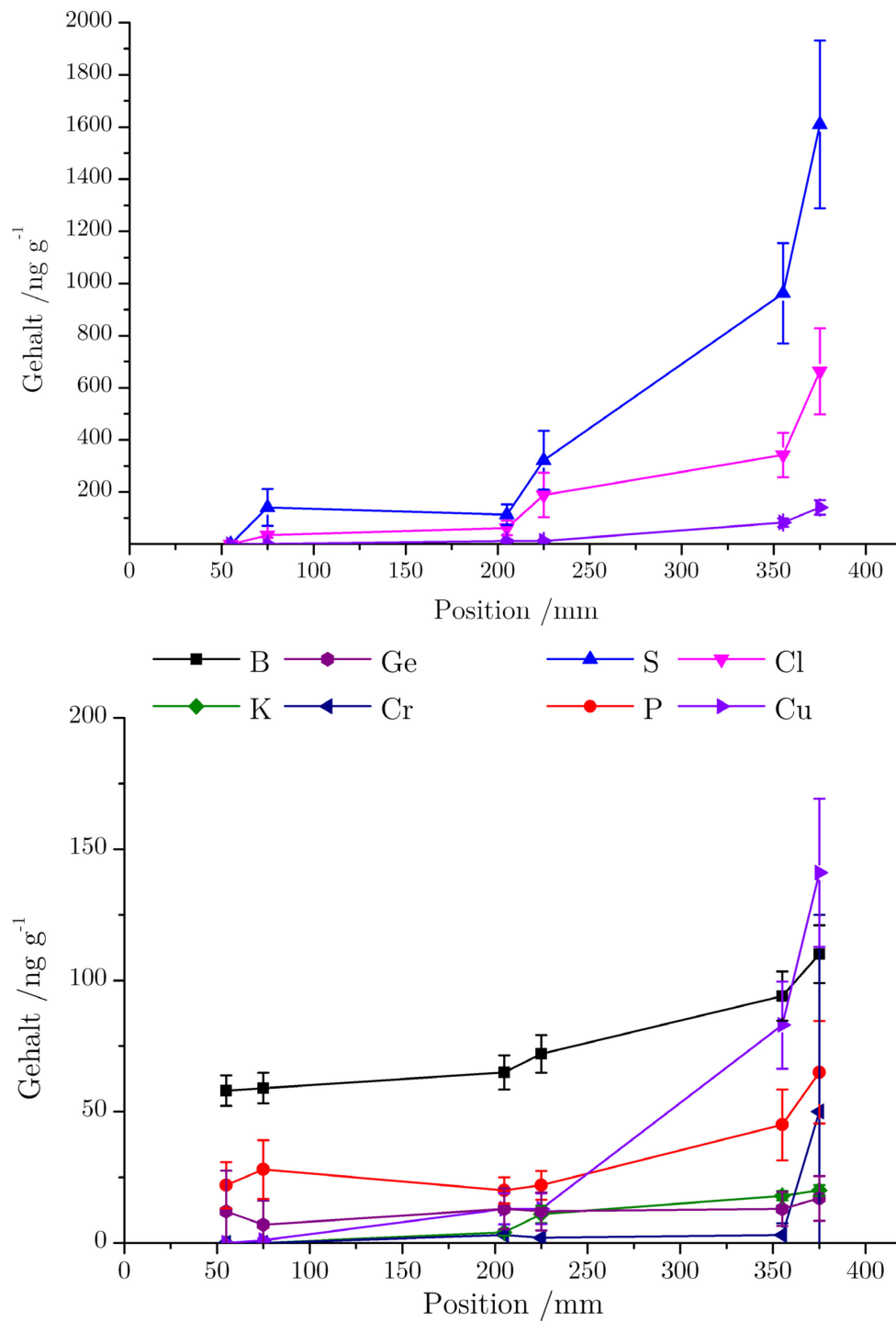


Abbildung 49: GD-MS-Messungen an verschiedenen Punkten der Schwarte eines multikristallinen Si-Ingots.

Die Position gibt die Kristallhöhe des 420 mm hohen Kristalls an.

Kapitel 6: DC-arc-OES

Der Gleichstrombogen als sehr einfache, schnelle und ökonomische Methode wurde für die Eignung in der Solarindustrie evaluiert. Insbesondere die Auswahl der Emissionslinien und die Optimierung der Kalibration standen im Vordergrund, um die generell relativ hohen Bestimmungsgrenzen zu senken.

6.1 Auswahl der Emissionslinien

Eine Vielzahl von Emissionslinien wurde hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit und der Linearität ihrer Kalibriergeraden bewertet. Die Bewertung nach Teil C - 6.1 ist in Tabelle 37 farblich dargestellt. Rot markierte Linien zeigen keine Linearität bzw. unzusammenhängende Messwerte. Das Bestimmtheitsmaß der gelb markierten Linien lag üblicherweise im Bereich von 0.9–0.99, derjenige der grün markieren über 0.99. Als Beispiel zeigt die Abbildung 50 die Eisen-Linien bei 302.0, 358.1 und 273.9 nm der Kalibration mit Si-Pulvern. Zu beachten ist, dass nicht die empfindlichste Linie die besten Ergebnisse liefert. Bei der empfindlichen Linie 358.1 nm ist zunehmend Selbstabsorption zu beobachten. Die Linie bei 302.0 nm zeigt nach Abzug des Blindwertes sogar negative Werte im Bereich niedriger Gehalte.

6.2 Vergleich der Kalibrationen mit SiC und Si

Die Signale des NIST SRM 57b fügten sich für die meisten Elemente gut in die Kalibriergeraden ein. Problematisch war, dass die verfügbaren SiC-Qualitäten bei vielen Elementen deutlich reiner waren als das NIST SRM. Damit lagen die Signale des unverdünnten NIST SRM meist außerhalb des Kalibrationsbereichs der SiC-Standards. Für die Linien, für die eine gute Linearität im Bereich des Konzentrationsspektrums der Si-Proben gefunden wurde, kann zwar theoretisch davon ausgegangen werden, dass eine Kalibrierung im niedrigeren Konzentrationsbereich ausreichen würde. In der Praxis zeigte sich aber, dass das nicht der Fall ist, da geringe Abweichungen der Parameter der Kalibriergeraden im Konzentrationsbereich der Standards große Auswirkungen auf

weit davon entfernt liegende Bereiche haben und Abweichungen von bis zu 30 % beobachtet wurden, in Abhängigkeit davon, ob die NIST-Werte in die Kalibriergerade mit aufgenommen wurden oder nicht.

Tabelle 37: Beobachtete Wellenlängen in der DC-arc-OES.

Grün: Bestimmtheitsmaß der Kalibration $R^2 > 0.99$; Gelb: $0.99 > R^2 > 0.9$; Rot: $R^2 < 0.9$

Element	Wellenlänge /nm				
Al	226.3	308.2	309.2	394.4	396.1
As	228.8	234.9	286.0		
B	249.6	249.7			
Ca	300.0	315.8	317.9	318.1	393.3
Co	236.3	238.8	345.3		
Cr	267.7	283.5	428.9		
Cu	324.7	327.3			
Fe	217.8	238.2	261.1	273.9	302.0
Fe	358.1	371.9			
K	344.6	404.4			
Mg	279.5	280.2	285.1	383.8	
Ni	231.6	300.2	341.4	349.2	352.4
P	253.5				
Ti	307.8	316.2	334.9	336.1	365.3
Zn	213.8	258.2	328.2	334.5	

Tabelle 38 zeigt die bestimmten Gehalte im NIST SRM 57b in Abhängigkeit von der Kalibrationsart. Die bestimmten Gehalte entsprechen den Mittelwerten der Ergebnisse aller geeigneten, daher in Tabelle 37 grün oder gelb markierten Linien. Im Falle der Kalibration mit Silicium konnte bei fünf von neun Elementen eine Wiederfindung von 100 ± 20 % erreicht werden (bei SiC: drei von acht). Analyte, deren Gehalt im SRM weit außerhalb des Kalibrationsbereichs im Falle der SiC-Kalibration lag, waren Al und Fe. Bei Aluminium gelang die Kalibration dennoch. Die Phosphorgehalte im SiC waren nicht bekannt.

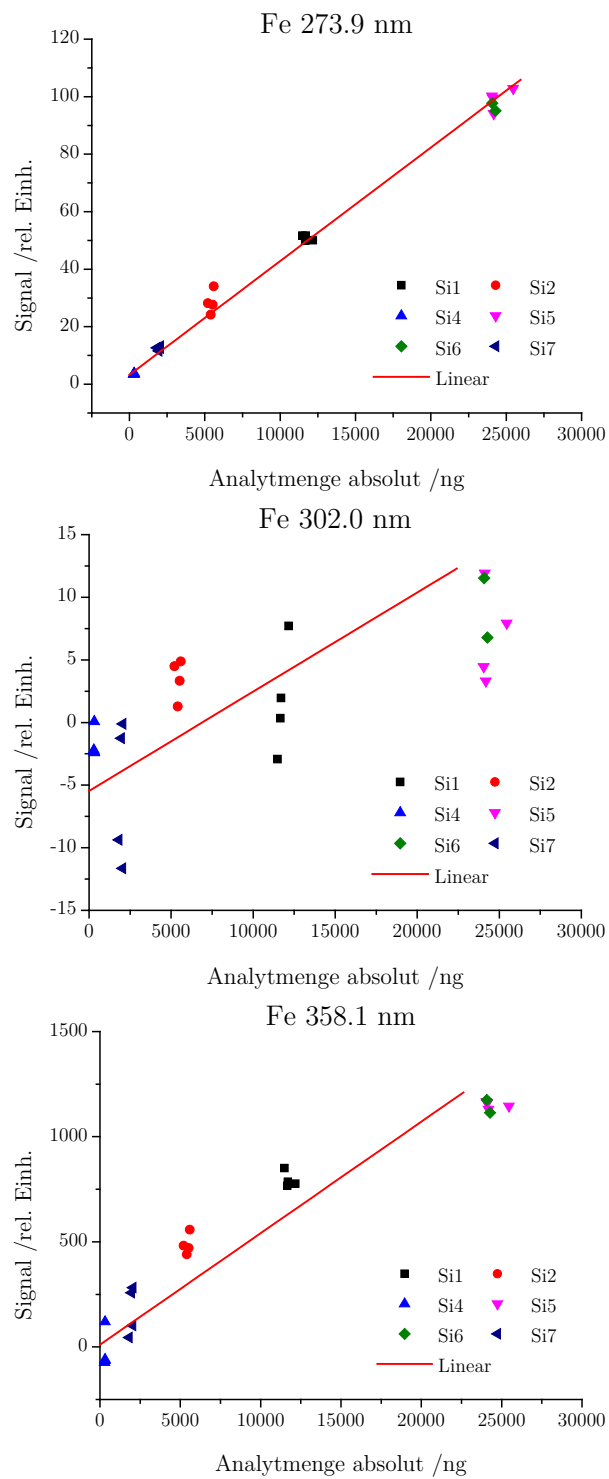


Abbildung 50: Fe-Kalibrationskurven der Standard-Si-Pulver bei verschiedenen Wellenlängen.

Tabelle 38: Zertifizierte und bestimmte Gehalte in NIST SRM 57b je nach Kalibrationsmethode ($\mu\text{g g}^{-1}$).

	NIST SRM 57b			SiC-Kalibration			Si-Kalibration		
Al	1690	\pm	220	1481	\pm	50	1421	\pm	318
B	12.5	\pm	2.1	21.3	\pm	0.7	20.8	\pm	0.6
Ca	22.2	\pm	4.5	12.8	\pm	3.1	34	\pm	11
Cr	17.3	\pm	3.3	10.7	\pm	0.7	14.8	\pm	1.5
Cu	17.2	\pm	5.8	19.9	\pm	2.4	26.9	\pm	10.7
Fe	3400	\pm	60	1784	\pm	200	3687	\pm	320
Ni	15.3	\pm	1.7	29.4	\pm	4.3	17.5	\pm	4.6
P	16.3	\pm	1.5				23.4	\pm	1.3
Ti	346	\pm	49	343	\pm	51	348	\pm	41

Tabelle 39: DC-arc-OES-Bestimmungsgrenzen verschiedener Wellenlängen bei Kalibration mit Si-Pulvern.

Element	Wellenlänge /nm	BG / $\mu\text{g g}^{-1}$	Element	Wellenlänge /nm	BG / $\mu\text{g g}^{-1}$
Al	308.2	1.2	Fe	358.1	209
Al	309.2	2.5	Mg	279.5	1.0
B	249.6	0.6	Mg	280.2	0.4
B	249.7	1.1	Ni	300.2	1.2
Ca	300.0	2.2	Ni	341.4	1.4
Cr	267.7	1.4	P	253.5	0.2
Cr	283.5	1.5	Ti	307.8	4.4
Cu	324.7	3.7	Ti	316.2	7.8
Cu	327.3	2.9	Ti	334.9	3.7
Fe	238.2	29	Ti	336.1	8.6
Fe	261.1	12	Ti	365.3	104
Fe	273.9	30			

6.1 Bestimmungsgrenzen der DC-arc-OES

Die Bestimmungsgrenzen wurden für die Si-Kalibration durch vierfache Messung des Graphit-Blindwerts ohne Si-Pulver ermittelt. Sie sind in Tabelle 39 für die wichtigsten Linien dargestellt, daher jene, die in Tabelle 37 grün oder gelb markiert wurden und für die der Gehalt in ausreichend vielen Proben für eine verlässliche Aussage bekannt war.

Die Bestimmungsgrenze ist teilweise sehr von der beobachteten Linie abhängig. So liegt diese bei der sehr empfindlichen Eisen-Linie 358.1 nm mit rund $200 \mu\text{g g}^{-1}$ deutlich höher als bei den anderen, die sich um $30 \mu\text{g g}^{-1}$ bewegen. In der Regel liegen die Bestimmungsgrenzen im einstelligen $\mu\text{g g}^{-1}$ -Bereich.

6.2 Zusammenfassung

Die Stromflüsse an der DC-arc wurden optimiert (vgl. Teil C - Kapitel 6), um ein gleichmäßiges Abbrennen der Silicium-Proben mit guter Wiederholbarkeit zu erreichen. Der Gasflussgradient wurde aus vorherigen Optimierungen für andere Matrices übernommen und entspricht den gerätespezifischen Standardparametern. Ein Vergleich verschiedener Kalibrationen, mit SiC und Si-Standards, zeigte, dass eine Kalibration mit Si deutlich bessere Ergebnisse lieferte, auch wenn das Silicium zur Matrixanpassung mit Graphit überschichtet wurde. Die Unterschiede zwischen SiC und Si lassen sich teilweise, aber nicht vollständig durch die bessere Abdeckung des benötigten Kalibrationsbereichs durch die Si-Standards erklären. Es zeigte sich, dass auch bei der Messung von Silicium-Standards eine Graphitüberschichtung von Vorteil ist, da das Verspritzen der Probe dadurch minimiert wird.

Die Bestimmungsgrenzen liegen für die meisten Elemente im einstelligen $\mu\text{g g}^{-1}$ -Bereich. Diese Methode ist damit für Fragestellungen bei der Herstellung von Photovoltaik-Silicium-Feedstock aus metallurgischem Silicium interessant, und bietet einen einfachen, schnellen und günstigen Zugang zur Analytik im Konzentrationsbereich von $\mu\text{g g}^{-1}$ bis mg g^{-1} . Die DC-arc-OES weist jedoch für die Bestimmung von metallischen Elementspurenverunreinigungen in reineren Materialien, insbesondere Kristallen und

Wafern, in der zur Verfügung stehenden Ausstattung keine ausreichende Nachweisstärke auf. Es wurde daher kein weiterer Aufwand zur Optimierung der Methode getrieben.

Für die Produktionskontrolle der Dotierung, auch in Wafern, ist die DC-arc-OES jedoch gut geeignet und kann zu diesem Zweck eine Alternative oder Ergänzung zu bestehenden Methoden darstellen. Die vergleichsweise niedrigen Bestimmungsgrenzen von Bor und Phosphor von jeweils 0.6 und 0.2 $\mu\text{g g}^{-1}$ sind für die meisten Industrieprozesse ausreichend und erlauben eine zuverlässige Analyse.

Kapitel 7: Elektrothermische Verdampfung

Die ETV bietet im Vergleich zur DC-arc-OES wesentlich mehr mögliche Kopplungstechniken. Dadurch können mehr Prozessschritte unabhängig voneinander optimiert werden, woraus wesentlich geringere Bestimmungsgrenzen resultieren.

7.1 Analyse der synthetischen Laborvergleichsproben

Orientierende Messungen wurden zunächst mit den synthetischen Lösungen für den ICP-MS-Laborvergleich durchgeführt (Tabelle 40; vgl. Teil D - 3.4). Die Ergebnisse der Untersuchung zeigten bei der ETV teilweise eine deutliche Abhängigkeit der Ergebnisse vom Si-Gehalt der Lösungen, daher sind sie in Tabelle 40 getrennt aufgeführt.

Die Ergebnisse vor allem der höher konzentrierten Analyte, aber auch beispielsweise von Co waren vielversprechend, zeigten jedoch deutlich die Notwendigkeit einer grundlegenden Optimierung der Methode. Dies wurde in einer separaten Diplomarbeit von Frau Zhanna Svatko durchgeführt [358]. Hier sollen nur die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst werden.

7.2 Zusammenfassung der Ergebnisse der separaten Diplomarbeit zur Entwicklung von ETV-Methoden

Es wurden sowohl an der ETV-ICP-OES wie -MS eine Reihe von systematischen Optimierungsversuchen hinsichtlich ETV-Temperaturprogramm, Messparametern, Modifiern, Schiffchenvorbehandlung uvm. durchgeführt. Si erwies sich als schwierige Matrix für die ETV, da wegen der Reaktionsfreudigkeit mit dem Graphit des Schiffchens und des relativ hohen Dampfdrucks des geschmolzenen oder zu SiC reagierten Siliciums einige Probleme zutage traten.

Tabelle 40: Ergebnisse der ETV-ICP-OES für die synthetischen Probenaufschlusslösungen.

Element	Wellenlänge /nm	Zugabe / $\mu\text{g L}^{-1}$			Gehalt Lösung ohne Si / $\mu\text{g L}^{-1}$			Gehalt mit Si / $\mu\text{g L}^{-1}$			Bestimmungs- grenze / $\mu\text{g L}^{-1}$
B	249.7	252	\pm	2	296	\pm	25	266	\pm	27	8
Ca	315.8	50	\pm	0.4	65.7	\pm	18.0	38.6	\pm	17.4	0.2
Co	228.6	3.0	\pm	0.0	3.5	\pm	0.8	4.2	\pm	0.8	0.6
Cr	267.7	6.0	\pm	0.1	19.0	\pm	8.1	16.9	\pm	3.6	0.4
Cu	324.7	20	\pm	0.1	31.8	\pm	5.2	29.6	\pm	4.3	1.0
Fe	240.4	81	\pm	0.6	79.5	\pm	7.5	73.4	\pm	12.5	2.0
Ni	231.6	7.1	\pm	0.1	20.4	\pm	9.9	24.8	\pm	5.9	2.5
P	185.9	604	\pm	6	400.1	\pm	25.9	514.8	\pm	48.2	10.0
Ti	253.1	4.0	\pm	0.1	43.5	\pm	18.0	25.6	\pm	2.7	22.0
Zn	202.5	9.0	\pm	0.1	Nicht möglich – zu große Streuung						

Das Ziel, alle relevanten Analyte in einem Messdurchlauf mit guter Genauigkeit zu erfassen, konnte nicht vollständig, aber zu einem guten Teil erreicht werden. In Si-Pulvern und -Körnern konnten bei Temperatur-Programmen um 2000 °C B, Mg, P, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu und Zn ohne Zusatz von Modifiern und Al, K, Co, Ge, As, Mo und W mit Zusatz von Freon-Gas bestimmt werden. Die Wiederfindungsraten bewegten sich aber oft im weiten Bereich von 50 bis 150 %. Die Bestimmungsgrenzen bei der Messung von Pulvern lagen um 10–50 $\mu\text{g g}^{-1}$ in der OES. Es zeigte sich, dass die Analyse von Bruchstücken und Körnern weitestgehend unabhängig von der Korngröße war. Damit ließen sich, bessere Bestimmungsgrenzen vorausgesetzt, Si-Wafer direkt und ohne weitere Vorbehandlung analysieren.

Es wurden auch Aufschlusslösungen nach Matrixevaporation analog der Vorgehensweise bei der ICP-MS durchgeführt. Dies gelang deutlich besser als die Messung der Pulver, mit Bestimmungsgrenzen zwischen 0.1 ng mL^{-1} (Zn) bis 5 ng mL^{-1} (B, Na) bei einer Messung von 20 μL Flüssigkeit in der MS, entsprechend 30–1500 ng g^{-1} im Feststoff. Bei der OES lagen sie üblicherweise um einen Faktor 5–50 höher. Sie waren damit vergleichbar mit anderen, publizierten Werten [215, 359]. Eine Zusammenstellung der Bestimmungsgrenzen befindet sich in Tabelle 45. Durch die flüssige und damit matrixgleiche Kalibrierung waren die Wiederfindungen deutlich besser.

Insgesamt konnte die Optimierung der Methode im Rahmen dieser Arbeit nicht zufriedenstellend vorangetrieben werden, um die ETV als eine konkurrenzfähige Alternative zu den anderen hier besprochenen Feststofftechniken zu etablieren. Die Leistungsfähigkeit der Methode bei der Analyse matrixfreier Lösungen ist deutlich besser als bei Feststoffen, die Methode verliert dann allerdings den gewichtigen Vorteil der Einfachheit der Probenvorbereitung. Das Hauptproblem bei der Analyse von festen Si-Proben war die Wechselwirkung der Probe und Analyte mit den Schiffchen und Bauteilen des ETV-Ofens aus Graphit, die auch durch den Einsatz von Modifiern nicht ausreichend ausgeglichen werden konnte. Eine Weiterentwicklung mit anderen Materialien, bspw. Wolfram, könnte den Einsatz der ETV in der Solarindustrie ermöglichen.

Kapitel 8: Laserablation

Die Laserablation wurde zum Nachweis punktuell angereicherter Verunreinigungen in Form von Körnern und Ausscheidungen eingesetzt. Ein Konzept zur Quantifizierung der Verunreinigungen über eingetrocknete Standardlösungen wurde erarbeitet.

8.1 Qualitative Auswirkungen von Laserparametern

Zunächst wurden einige orientierende Messungen mit verschiedenen Messparametern der Laserablation durchgeführt. Eine Abbildung der daraus resultierenden Krater bei der Messung von Linienscans zeigt Abbildung 51. Aus der Fotografie wird ersichtlich, dass vor allem bei den größeren Spotdurchmessern und höheren Frequenzen ein Problem mit ausgeworfenen Partikeln (brauner Rand am Krater) besteht. Anfangs wurde versucht, entsprechende Parameter mit geringerem Partikelaustritt zu wählen, aber im Laufe der Zeit hat sich gezeigt, dass zumindest am CETAC-System keine Nachteile durch diese Partikel entstehen, die Empfindlichkeit bei höheren Pulsraten und größeren Spotdurchmessern aber deutlich besser ist. Die Beobachtungen decken sich auch mit den Ergebnissen von Chichkov, der eine viel stärkere Partikel-Redeposition bei Si als bei Fe, Cu und AlN beobachtet hat [235].

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen Weißlichtinterferometriemessungen ausgewählter Krater nach Linienscans mit Laserablation mit verschiedenen Laserparametern. Die Kratertiefe ist stark von den Einstellungen abhängig. Mit kleinerer Scangeschwindigkeit und höherer Frequenz werden die Linien tiefer und gleichförmiger. Das Profil ist in der Regel näherungsweise dreieckig. Der Kraterauswurf ist am Rand gut zu sehen. Durch diesen Krater ist die scheinbare Breite der Krater oft deutlich kleiner als die eingestellte Spotgröße, z.B. 60 μm bei Einstellung 100 μm und 150–170 μm bei Einstellung 200 μm .

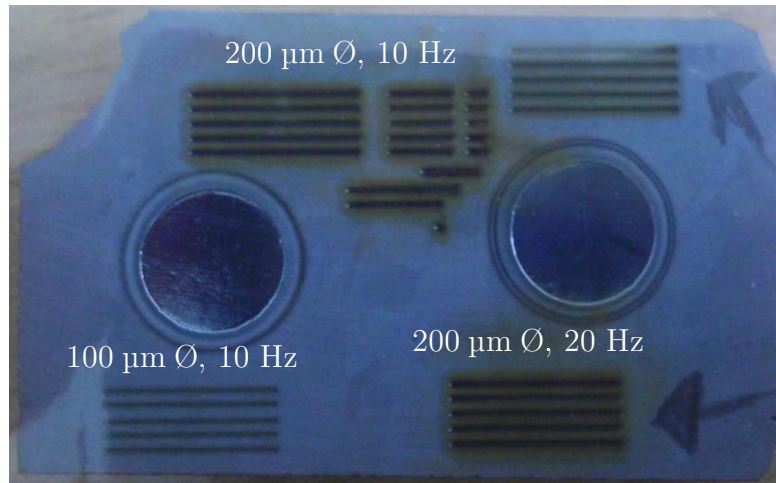


Abbildung 51: Orientierende Messungen mit verschiedenen Einstellungen an der LA.

Die großen runden Brennflecke stammen von der GD-MS.

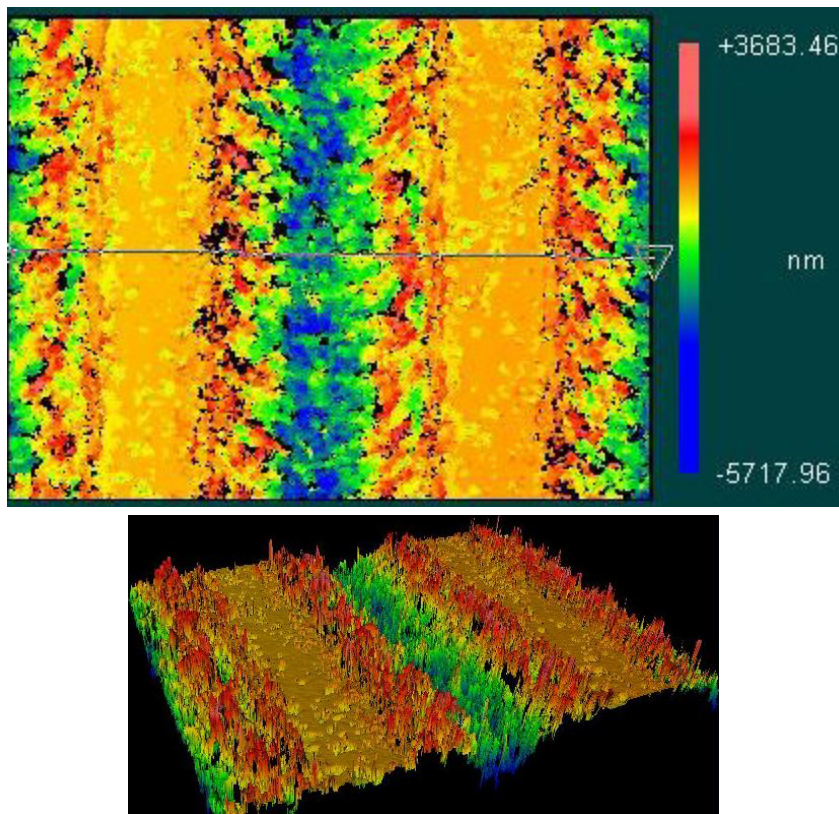


Abbildung 52: Weißlichtinterferometriemessung eines flachen LA-Kraters.

Einstellungen: $\varnothing = 100 \mu\text{m}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $v = 30 \mu\text{m s}^{-1}$, $\leftrightarrow 150 \mu\text{m}$.

Sehr unregelmäßiger Kraterboden bei schnellem Scan mit niedriger Pulsrate, ca. $3 \mu\text{m}$ Tiefe im Mittel. Kraterbreite $60 \mu\text{m}$.

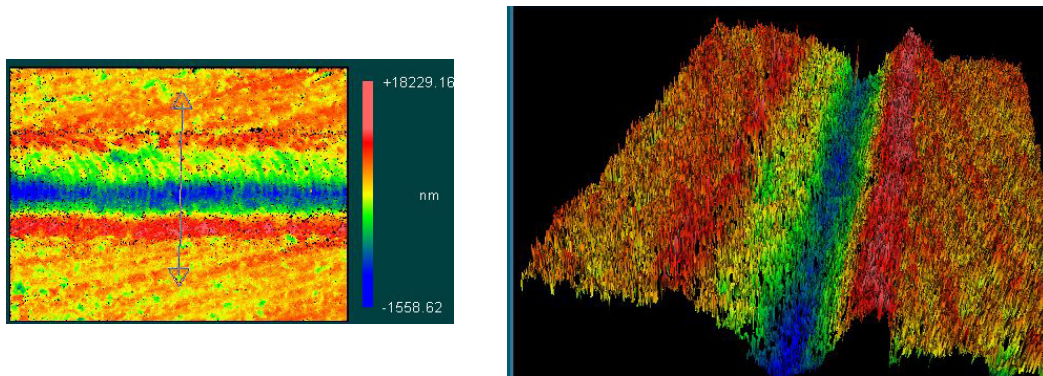


Abbildung 53: Weißlichtinterferometriemessung eines LA-Kraters.

Einstellungen: $\varnothing = 200 \mu\text{m}$, $f = 20 \text{ Hz}$, $v = 30 \mu\text{m s}^{-1}$.

Regelmäßiger Kraterboden bei schnellem Scan mit hoher Pulsrate, ca. 6–10 μm Tiefe.
Kraterbreite 150–170 μm .

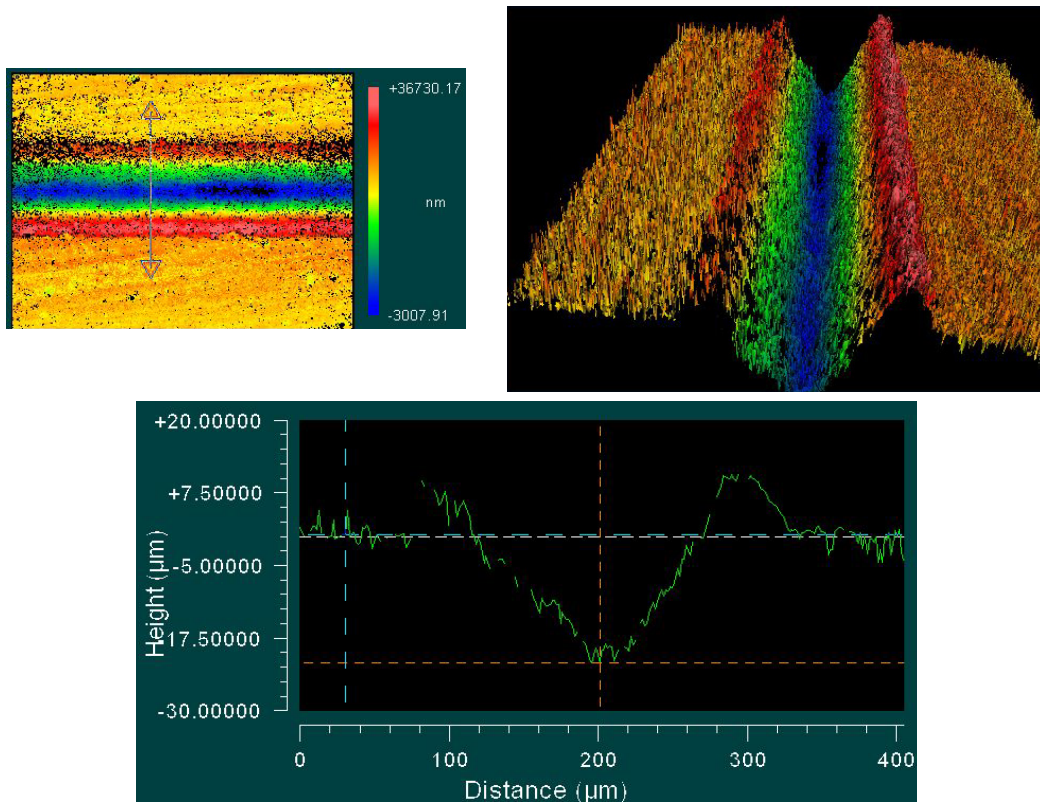


Abbildung 54: Weißlichtinterferometriemessung eines tiefen LA-Kraters.

Einstellungen: $\varnothing = 200 \mu\text{m}$, $f = 20 \text{ Hz}$, $v = 10 \mu\text{m s}^{-1}$.

Sehr regelmäßiger, tiefer Kraterboden bei langsamem Scan mit hoher Pulsrate, ca. 20–25 μm Tiefe. Kraterbreite 150–170 μm .

Im Verlauf der Methodenentwicklung wurde zu einer Messung mit großen Spotgrößen und höheren Frequenzen übergegangen, um eine reproduzierbare Abtragung ausreichender Tiefe zu gewährleisten. Weiterhin wurde in der Regel ein Linienabstand kleiner als die Spotgröße gewählt, um eine vollständige Abtragung der Oberfläche zu erreichen.

8.2 Auftragung und Trocknung von Tropfen zur Quantifizierung

Nach der grundsätzlichen Optimierung der Laserparameter wurden nun zur Quantifizierung der Signale Tropfen von Standardlösungen auf die Si-Oberfläche aufgetragen. Unbehandelte Silicium-Proben zeigten sehr unterschiedliches Verhalten bei der Auftragung von flüssigen Standardlösungen. Oft zerflossen die Tropfen über eine große Fläche oder, im Fall der polykristallinen Proben, entlang von Korngrenzen. Der eingetrocknete Rückstand war damit unscharf abgegrenzt und über eine zu große Fläche verteilt. Bei der Messung dieser Proben wurden teilweise hohe Spikes an Signalen außerhalb der Tropfenrückstandsregion beobachtet, die von anhaftenden Partikeln, Körnern oder Ausscheidungen insbesondere an Kristallitgrenzen herrührten (s. Abbildung 55). Diese Signale sind diejenigen, deren Quantifizierung Ziel der Bemühungen dieser Arbeit um die Kalibration ist. Bei einer Kalibration mit Tropfenrückständen sind aber hohe Signale aus der Probe, die womöglich nicht von den Signalen des Tropfens unterschieden werden können, störend. Eine gewisse Art der Vorbehandlung der Proben war also notwendig, um einerseits die Probenoberfläche von möglichen Kontaminationen zu reinigen und somit unerwünschte Signale zu vermeiden, und andererseits das Eintrocknungsverhalten der Standardtropfen zu verbessern.

Zunächst wurde die einfach durchführbare Wärmebehandlung erprobt. Dabei wurde die Probe vorgewärmt und der Standard auf die warme Probe aufgetragen. Dies sollte zu einer schnelleren Eintrocknung führen, wodurch das Problem des Zerfließens des Tropfens, welches sich sonst über die längeren Zeiträume der Trocknung bei Raumtemperatur zutrug, verhindert werden sollte. Es stellte sich jedoch heraus, dass das Problem dadurch nicht beseitigt werden konnte. Es kam unvermeidlich zur Ausbildung eines Temperaturgradienten auf der Si-Oberfläche, durch den sich die Tropfen schnell in kühlere Regionen bewegten.

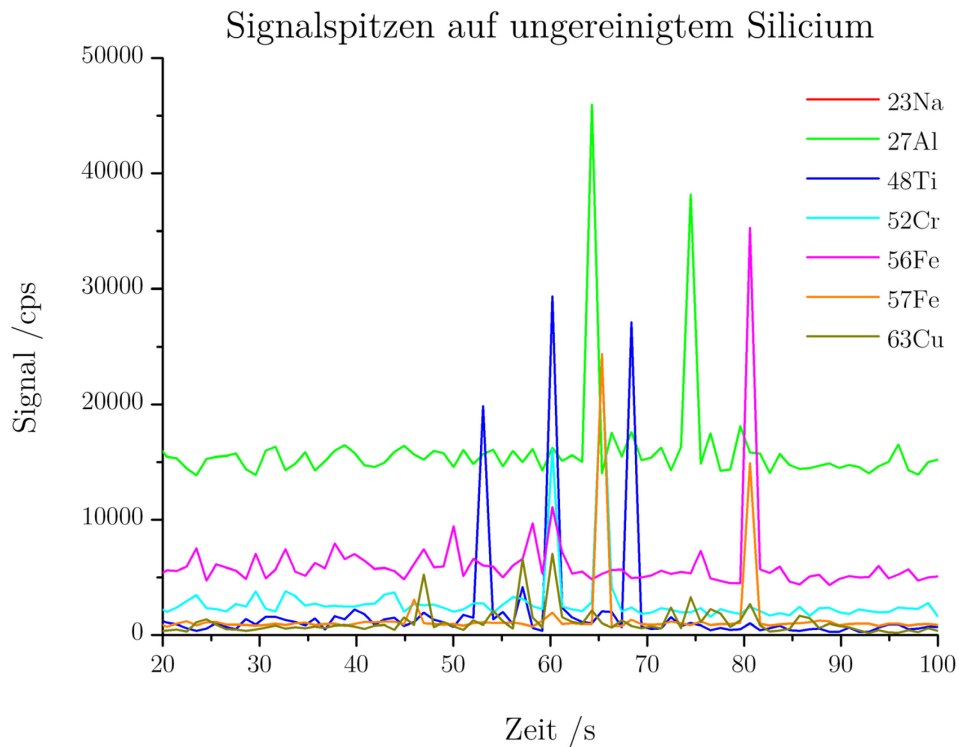


Abbildung 55: Beispiel für Signalspitzen bei Silicium außerhalb der Tropfenregion.

In diesem Beispiel sind die Signale nicht sehr hoch, dafür besonders zahlreich.

Die Vorbehandlung mit Säuren zeigte hier teils deutlich bessere Ergebnisse. Wie zu erwarten war, wurde die oxidierte Oberfläche nach der Salpetersäurebehandlung in ihren Eigenschaften nicht wesentlich verändert. Die Tropfen trockneten auf der gesamten Fläche, auf der sie aufgetragen wurden, ein. Bei 10 μL eines 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ Standards auf einer polierten Probe war das ein Tropfen von rund 7.3 mm Durchmesser. Die Flusssäure-behandelten Proben hingegen zeigten in Verbindung mit flusssäurehaltigen Standards ein ausgesprochen vorteilhaftes Eintrocknungsverhalten. Die Tropfen schrumpften während der Verdampfung der Flüssigkeit von anfänglich 5.3 mm (bei 10 μL , 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$) auf einen Rückstand von in der Regel ca. 1–2 mm, unabhängig von Standardkonzentration und -volumen, zusammen. Bei der nacheinander erfolgenden Reinigung mit Salpeter- und Flusssäure konnten auch die Signale von Ausscheidungen an Korngrenzen minimiert werden.

Einschränkungen dieser Vorgehensweise zeigten sich bei der Verwendung von Waferbruchstücken als Proben und ebenfalls bei Verwendung von Standards *ohne* Fluss-

säurezusatz. Bei der Reinigung von sägerauen Wafern in Salpeter- und Flusssäure nacheinander kam es trotz zwischenzeitlichen Abspülens mit Wasser teilweise zu Auflösungsreaktionen im Flusssäurebad. Grund dafür war in Kavitäten der teils porösen oder beschädigten Oberfläche verschleppte Salpetersäure. Das führte zu dunklen Verfärbungen der Oberfläche, auf der die Standardtropfen beim Eintrocknen nicht schrumpften. Ebenfalls auf einer großen Fläche trockneten Standards ein, die mit 1 %iger HNO_3 ohne HF angesetzt wurden. Die verdünnte Salpetersäure reicht aus, um die Oberfläche des Siliciums zu oxidieren und sie hydrophil werden zu lassen.

Bei Berücksichtigung dieser Punkte, also unter Verwendung flusssäurehaltiger Standards und HF-gereinigten Proben mit polierten oder glanzgeätzten Oberflächen, konnte aber eine sehr gut reproduzierbare Eintrocknung auf eine kleine, für die LA ausgezeichnet geeignete Fläche erreicht werden.

8.3 Ablation der Tropfen und Matrixeffekte im Plasma

Eine möglichst gleichmäßige Form der Tropfenrückstände ist für die Kalibration von Vorteil, da Signalspitzen ungleichmäßig verteilter Rückstände für einige Elemente aufgrund der sequentiellen Messweise des MS nicht registriert werden könnten. Das kommt auch der Gleichmäßigkeit der Messbedingungen zugute, da Variationen in der Aerosolzusammensetzung entfallen.

Wie Abbildung 56 zeigt, sind die realen Verhältnisse nicht optimal. Es zeigt sich ein "Kaffeeringeffekt" mit zentralem Hügel [360-363]. Diese Form des Rückstands wurde in den meisten Fällen beobachtet. Der Tropfenrückstandsdurchmesser beträgt ca. 2 mm. Festzuhalten ist, dass die Bildgebung des Rückstands ausgezeichnet ist, obwohl der Standard sehr verdünnt war ($10 \mu\text{L}$, $25 \mu\text{g L}^{-1}$, 250 pg absolut) und hier das durch $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ gestörte ^{56}Fe -Isotop gezeigt ist. Durch die inhomogene Verteilung des Rückstands ist eine vollständige Ablation, daher ein Linienabstand kleiner als die Spotgröße, für eine gute Vergleichbarkeit und Kalibration absolut notwendig.

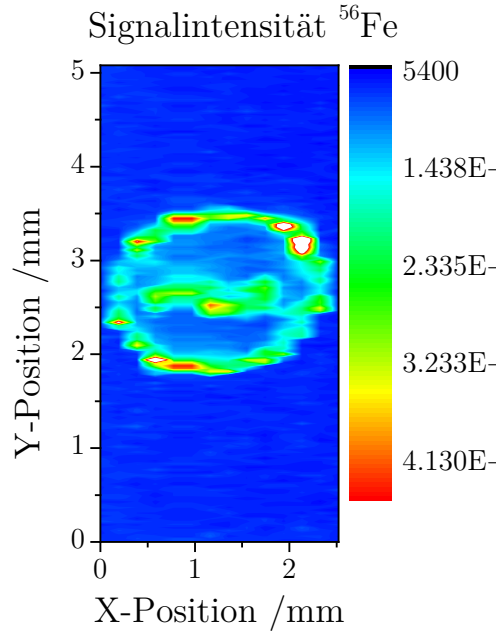


Abbildung 56: ^{56}Fe -Signal als Beispiel für den Rückstand eines verdünnten, flusssäurehaltigen Standards.

10 μL , 25 $\mu\text{g L}^{-1}$, $\varnothing = 200 \mu\text{m}$, $f = 20 \text{ Hz}$, $v = 30 \mu\text{m s}^{-1}$, $\leftrightarrow 180 \mu\text{m}$.

Um die Auswirkungen auf die Aerosolzusammensetzung im Plasma abzuschätzen, wurde unter folgenden Annahmen eine Modellrechnung durchgeführt: Alle Elemente des Standards (B, Na, Al, P, Ti, Cr, Fe, Cu) kristallisieren in Form ihrer Verbindungen, aus denen die ICP-MS-Standards hergestellt wurden, als Hydrate aus. Weiterhin trocknen 10 μL eines 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ Standards gleichmäßig auf einer Kreisfläche von 1 mm Durchmesser aus. Das Volumen von 10 μL entspricht der üblichen Zugabe, die Tropfenrückstände sind jedoch üblicherweise mit ca. 2 mm Durchmesser deutlich größer, dafür nicht homogen verteilt. Die Schichtdicke des Rückstands errechnet sich mit M_{vb} und M_{el} , jeweils den molaren Massen der Verbindung im Rückstand und des Elements, dem Zugabevolumen V , der Konzentration des Standards c , der Dichte der Rückstandsverbindung ρ und dem Radius r zu:

$$d = \frac{\left(\frac{M_{\text{vb}}}{M_{\text{el}}} \times V \times c \right)}{\pi \times r^2 \times \rho} \quad (14)$$

Mit den weiter oben genannten Annahmen errechnet sich eine Schichtdicke von rund 350 nm. Die genauen Werte zur Rechnung finden sich in Tabelle 56 im Anhang.

Im Vergleich zu einer – im schlechtesten Fall – Abtragung von 3 µm Si und einem angenommenen Dreiecksprofil des Kraters entspricht dies also einer Änderung der Aerosolzusammensetzung von rund 20 %, bei einer Kratertiefe von bis zu 25 µm bei anderen Lasereinstellungen jedoch von nur 2 %. In niedrigen Konzentrationsbereichen ist also nicht von einer relevanten Veränderung der Plasmaeigenschaften auszugehen, für höher konzentrierte Standards muss sie jedoch überprüft werden. Dies wurde durchgeführt, indem der Rückstand eines hochkonzentrierten Standards mit gleichzeitiger Registrierung des Si-Signals ablatiert wurde (Abbildung 57). Es konnte trotz der ungünstigen Rückstandsgeometrie, daher einer Ballung in einem sehr kleinen Bereich von 0.5×0.5 mm, keine Beeinflussung des Signals des Si-Untergrundes beobachtet werden.

Auch wenn rein rechnerisch eine vollständige Ablation des Spikes gewährleistet ist, kann es durch die aufgeworfenen Partikel oder die durch die Laserschüsse hervorgerufenen Druckwellen dazu kommen, dass gerade an den dichtesten Ansammlungen nicht der gesamte Tropfenrückstand ablatiert wird. Um die Vollständigkeit der Ablation zu überprüfen, wurden bei einigen Tropfenrückständen konzentrierter Standards die Linien mit höchster Signalintensität noch mal ablatiert und gemessen. Die höchste Signalintensität der zweiten Ablation dieser Linien wurde am CETAC-System bei einem Rückstand von 10 µL eines 500 µg L⁻¹-Standards gemessen. Sie lag über alle Isotope außer Phosphor gemittelt bei (3.9 ± 1.2) % bezogen auf die erste Ablation, sonst in der Regel sogar unter 1 %. Die Phosphor-Signale der zweiten Ablation schwankten sehr stark und erreichten teilweise sogar 50 % der Signalthöhe der ersten Ablation. Dies lag an dem sehr hohen Untergrundsignal von Phosphor bereits im Gasblank, von welchem sich auch das Signal des Tropfenrückstands kaum abhob. Abbildung 58 zeigt beispielhaft die Signale von ³¹P und ⁵²Cr der intensivsten Ablationslinie des Rückstands von 10 µL eines 1000 µg L⁻¹-Standards. Chrom ist hier 40× empfindlicher bei einem deutlich geringeren Untergrund. Beim Gasblank fällt das Cr-Signal fast auf null zurück, während das P-Signal konstant bleibt (kleine Graphik in Abbildung 58). Beim Imaging (Abbildung 59) fällt der sehr schwache Kontrast im Vergleich zu anderen Elementen, wie beispielsweise Eisen in Abbildung 56, auf. Der Grund dafür ist eine Kombination der sehr schwachen Empfindlichkeit von Phosphor (1. Ionisierungsenergie 10.49 eV,

gegenüber 6.77 eV bei Chrom) und des hohen Untergrundsignals, vermutlich hervorgerufen durch $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ und $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}$ (benötigte Auflösung jeweils $R = 1458$ und 1090). Die Messung von Phosphor ist mit dieser Konfiguration nicht möglich.

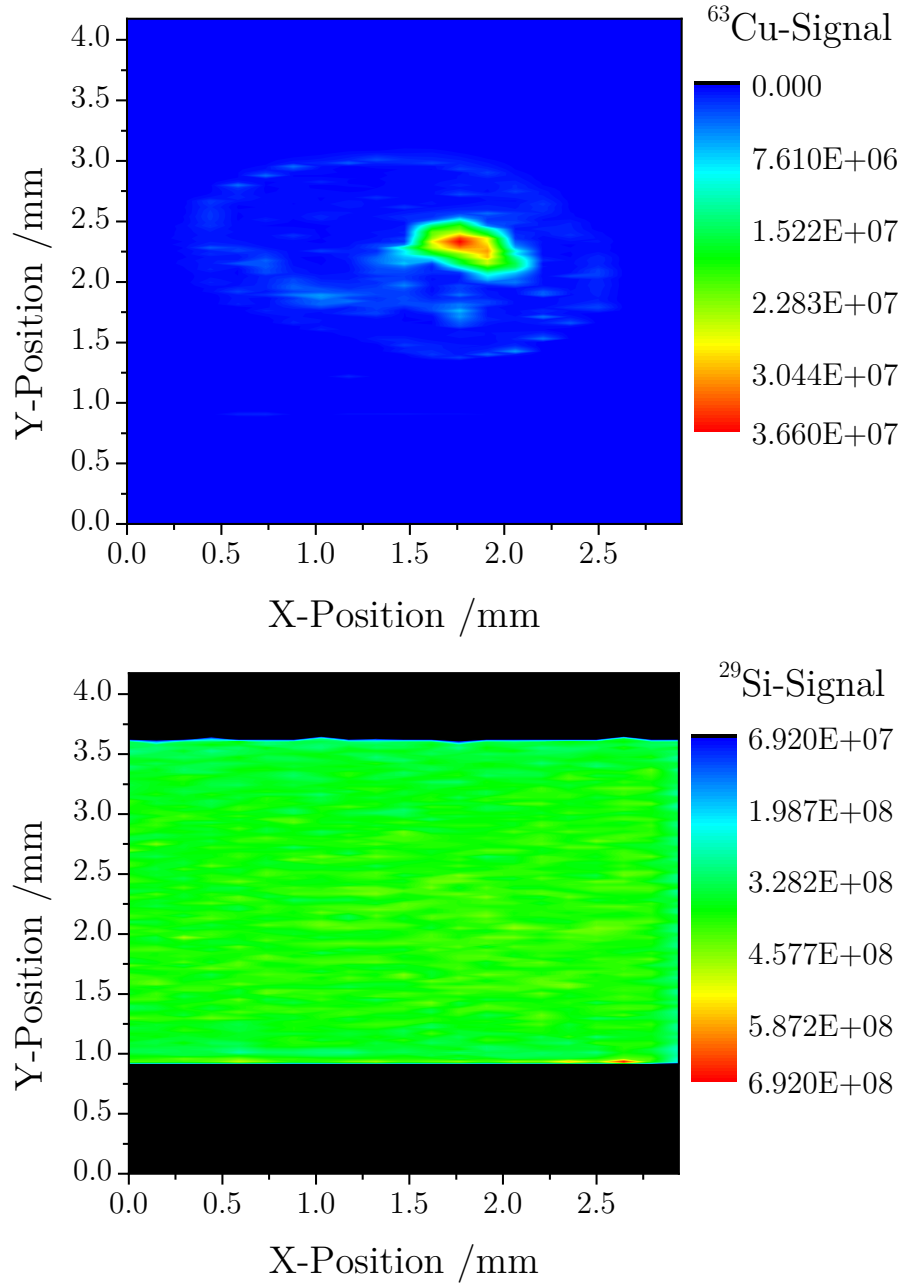


Abbildung 57: Vergleich von Cu- (als Beispiel) und Si-Signal bei der Ablation des Rückstands eines hochkonzentrierten Standards.

Keine Beeinflussung des Si-Signals durch die Salzkruste. Messung am Photon Machines-System, $10\text{ }\mu\text{L}$, $1000\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, $\varnothing = 160\text{ }\mu\text{m}$, $f = 20\text{ Hz}$, $v = 30\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$, $\leftrightarrow 140\text{ }\mu\text{m}$.

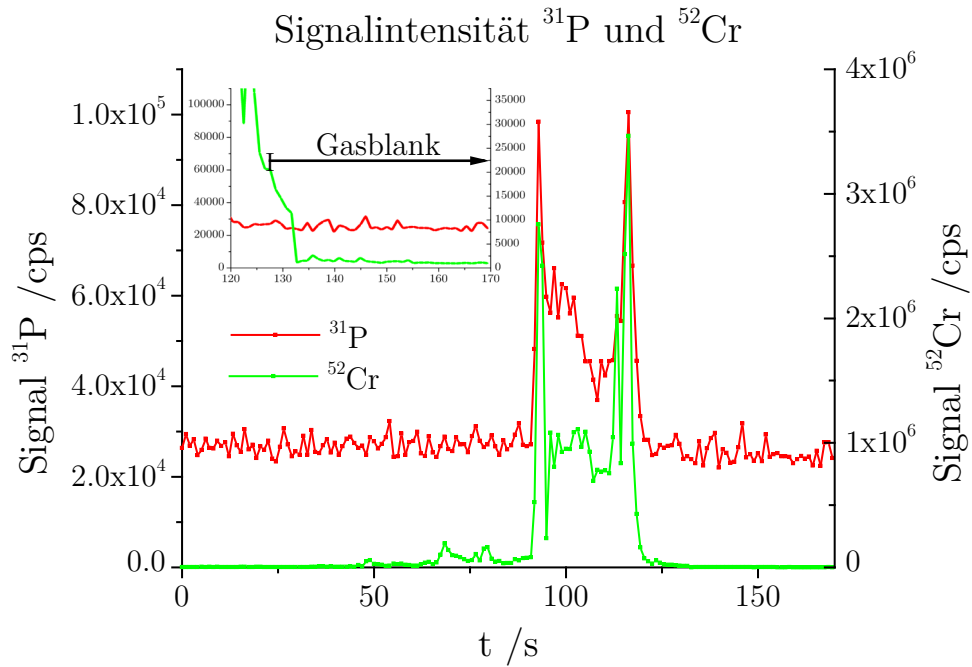


Abbildung 58: Vergleich der Signalintensitäten von ^{31}P und ^{52}Cr .
 Intensivste Linie eines Tropfenrückstands: CETAC-System, 20 μL , 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$,
 $\varnothing = 200 \mu\text{m}$, $f = 20 \text{ Hz}$, $v = 30 \mu\text{m s}^{-1}$, $\leftrightarrow 180 \mu\text{m}$.
 Kleines Bild: Ausschnitt aus der Zeit 120–170 s, Übergang zwischen Si und Gasblank.

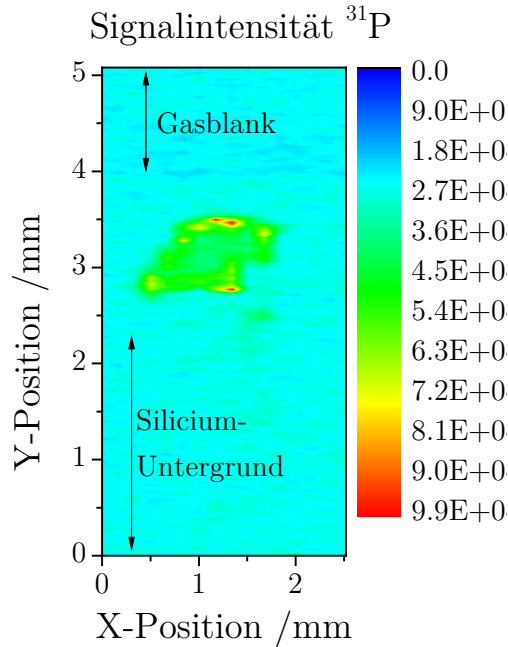


Abbildung 59: Kontrast-Imaging von ^{31}P an einem Tropfenrückstand.
 CETAC-System, 20 μL , 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, $\varnothing = 200 \mu\text{m}$, $f = 20 \text{ Hz}$, $v = 30 \mu\text{m s}^{-1}$, $\leftrightarrow 180 \mu\text{m}$.

8.4 Ablation der Tropfen am Photon Machines-LA-System

Wie in Teil C - 8.3 erwähnt, zeigten die Messungen am System in Oviedo deutlich höhere isolierte Signalspitzen als diejenigen beim CETAC-System, welche vermutlich nicht von Partikeln oder Ausscheidungen der Analyte herrührten (Abbildung 60). Erst nach einiger Zeit konnte ihre Herkunft auf Störpartikel aus dem Siliciumsubstrat zurückgeführt werden, die wie in der Literatur berichtet, erst durch die hohe Energiedichte des Ar:F-Excimer-Lasers bei 100 %iger Leistung entstehen [364]. Die meisten Experimente wurden jedoch bei 100 %iger Energie durchgeführt.

Es wurde daher versucht, dem Problem durch eine automatische, mehrfache Ausreißerentfernung in Anlehnung an die Ausreißerentfernung nach Grubbs zu begegnen. Dafür wurde im zeitaufgelösten Signal der n -te Wert mit den drei vorhergehenden und darauffolgenden verglichen (Prüfgröße bei 5 %-Kriterium) und entfernt, wenn er als Ausreißer erkannt wurde. Dieser Test wurde drei Mal mit den neuen Werten durchlaufen und führte in der Regel bereits zu einer sehr guten Glättung (Abbildung 61).

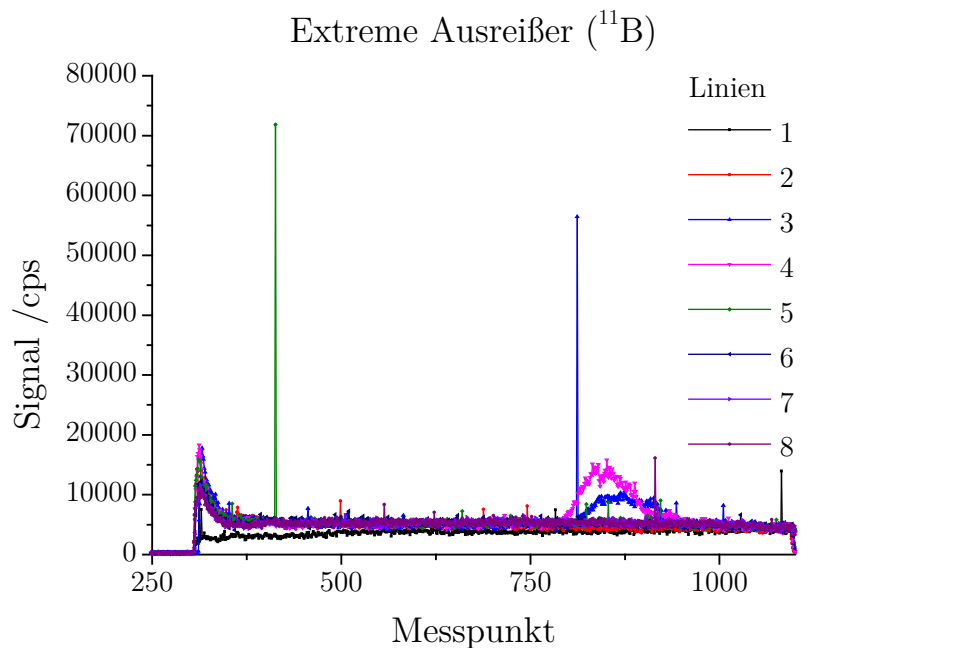


Abbildung 60: Beispiel für Extreme Ausreißer.

Acht Linien über einen Standardtropfen ablatiert. Gezeigt ist das Signal von ^{11}B .

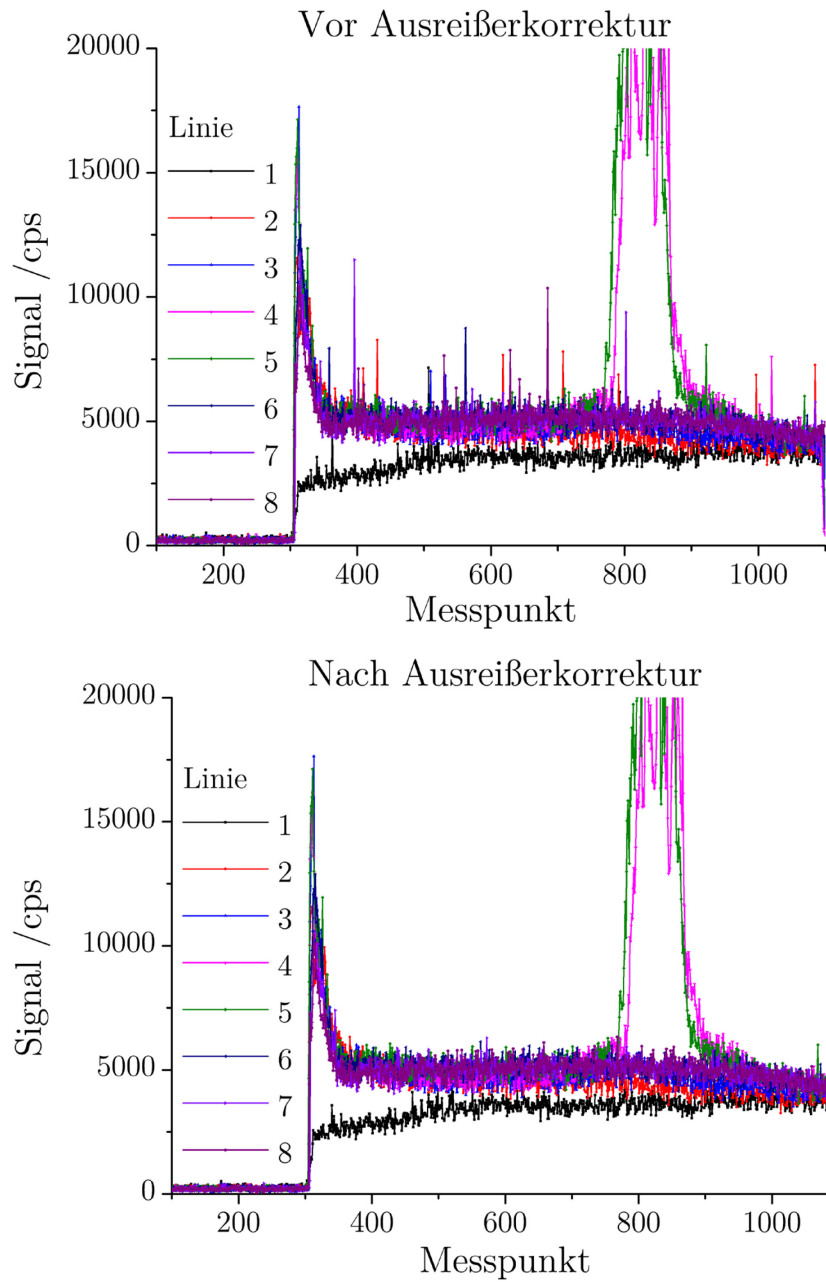


Abbildung 61: ^{11}B -Signal einer Tropfenkalibration ohne und mit Ausreißerkorrektur am Photon Machines-System.

Diese Vorgehensweise war aber nur für die Region außerhalb des Tropfenrückstands, daher zur Bestimmung des Grundsignals und der Signal-Nachweisgrenzen, geeignet. Innerhalb der Tropfen wurden manche Signalpeaks ebenfalls als Ausreißer erkannt, daher wurden die Integrationsgrenzen bei jedem Tropfen manuell gesetzt und der Tropfenbereich bei der Ausreißerentfernung nicht berücksichtigt. Diese Vorgehensweise ist

jedoch nicht optimal, da zufällige Störsignale, die natürlich auch in der Tropfenregion vorkommen, so immer mitgezählt werden. Die Messung der Tropfen war am Photon Machines-System allerdings ebenso beeinträchtigt, weil aufgrund der Laborsituation der Universität Oviedo die Probenpräparation (Oviedo) und Messung (Mieres) in unterschiedlichen Städten durchgeführt werden mussten. Die Proben mit den eingetrockneten Tropfen mussten somit weit transportiert werden. Die Reproduzierbarkeit der eingetrockneten Tropfen (s. Abschnitt 8.5) war sehr unbefriedigend, vermutlich wegen der mechanischen Belastungen der nicht fest genug anhaftenden Rückstände beim Transport.

8.5 Reproduzierbare Messung unterschiedlich großer Tropfenrückstände aus Tropfen gleichen Volumens

Die integrierte Gesamtintensität der zwei Tropfen mit gleicher Zusammensetzung, aber sehr unterschiedlicher Fläche des Rückstands (s. Abbildung 62), war konsistent (Tabelle 41). Bor und Phosphor waren wie zu erwarten besonders schwierig zu messen, da ihre geringe Empfindlichkeit in der Quadrupol-ICP-MS aufgrund der geringen Masse (B) und schwerer Ionisierbarkeit und des hohen Untergrundsignals (P) auch bei der Ablation von Standardtropfenrückständen zu kaum verwertbaren Signalen führte. Insbesondere sei jedoch auf das gute Ergebnis unter Berücksichtigung der ungünstigen Messparameter bei dieser Messung im frühen Entwicklungsstadium des Verfahrens hingewiesen: Bei einem Spotdurchmesser von 100 μm und einem Linienabstand von 150 μm führte dies tatsächlich zu einer effektiven Ablation von nur 40 % der Oberfläche (Weißlichtinterferometrie Abbildung 52, vgl. Unterkapitel qualitative Auswirkungen von Laserparametern). Zu erkennen ist allerdings auch, dass bei größerer Fläche die Werte für ^{23}Na und ^{56}Fe erhöht sind. Ersteres ist wahrscheinlich auf Kontaminationen der Proben zurückzuführen, letzteres auf Störungen durch $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$. Das Isotop ^{57}Fe zeigt ausgesprochen gute Übereinstimmung bei jedoch deutlich geringerer Empfindlichkeit. Das Isotop ^{68}Zn konnte zwar in der Tropfenregion gut gemessen werden, wurde allerdings durch $^{40}\text{Ar}^{28}\text{Si}$ gestört. Da auch andere Isotope des Zn durch Ar-haltige Interfe-

renzen gestört werden und nicht zu erwarten war, es innerhalb reinen Siliciums zu detektieren, wurde im weiteren Verlauf eine Standardlösung ohne Zn verwendet.

Tabelle 41: Verhältnisse der integrierten Gesamtintensitäten von großem zu kleinem Tropfen.

$\varnothing = 100 \text{ } \mu\text{m}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $v = 30 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$, $\leftrightarrow 150 \text{ } \mu\text{m}$.

Isotop	^{11}B	^{23}Na	^{27}Al	^{31}P	^{48}Ti
Groß/klein	0.6	1.4	1.1	0.5	1.1
Isotop	^{52}Cr	^{56}Fe	^{57}Fe	^{63}Cu	^{68}Zn
Groß/klein	1.1	1.3	1.1	1.0	1.2

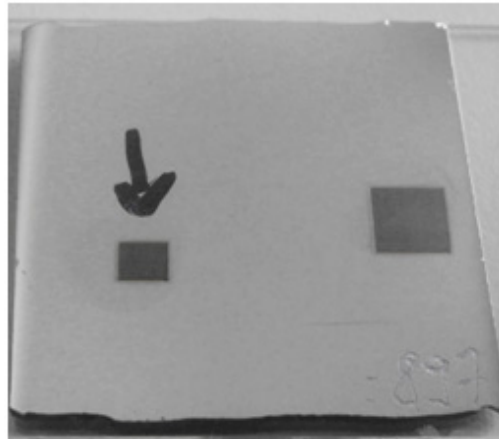


Abbildung 62: Ablatierte Tropfen gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Größe der Rückstände.

$\varnothing = 100 \text{ } \mu\text{m}$, $f = 10 \text{ Hz}$, $v = 30 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$, $\leftrightarrow 150 \text{ } \mu\text{m}$.

8.6 Verbesserung der Reproduzierbarkeit bei der Messung identischer Tropfen

Bei diesen Versuchen war das Problem der unterschiedlich großen Rückstände, wie sie in Abbildung 62 zu sehen ist, nicht gegeben. Die Eintrocknung der Standards war reproduzierbar. Für alle gemessenen Isotope außer Bor und Phosphor war die relative Standardabweichung der integrierten Signale zwischen identischen Tropfen sehr ähn-

lich. Der Einfachheit halber ist daher in Tabelle 42 die mittlere Standardabweichung der integrierten Signale von ^{23}Na , ^{27}Al , ^{48}Ti , ^{52}Cr , ^{56}Fe , ^{57}Fe und ^{63}Cu für unterschiedliche Messparameter gezeigt. Diese liegt in den meisten Fällen, unabhängig von den veränderten Bedingungen, bei ca. 20 % – mit nur zwei Ausnahmen. Eine Verlangsamung der Pulsfrequenz auf nur 10 Hz brachte eine deutliche Verschlechterung der Reproduzierbarkeit mit sich. Im Gegenzug konnte eine Verkürzung der Integrationszeit am Massenspektrometer die Reproduzierbarkeit deutlich verbessern.

Die Reproduzierbarkeit am Photon Machines-System konnte aus weiter oben genannten Gründen (fehlende Korrelation, mechanische Belastung zwischen Präparation und Messung) im Rahmen dieser Arbeit nicht bis zu einem befriedigenden Stand optimiert werden.

8.7 Kalibration mit Standard-Verdünnungsreihen und Anwendung in der Quantifizierung

Die Kalibration mit Multielement-Standards am CETAC-System ist in Abbildung 63 gezeigt. Mit Ausnahme von Bor und Phosphor sind die Linearitäten der so erhaltenen Kalibrationsreihen sehr gut. Die Messung erfolgte mit noch nicht vollständig optimierten Messparametern (Integrationszeit 100 ms) und kann durch Applikation der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Einstellungen noch verbessert werden.

Da die meisten Verunreinigungen auf der gereinigten Oberfläche des Substrats nicht in detektierbaren Mengen vorhanden waren, war mit der LA die Quantifizierung der Gehalte nur für wenige Elemente möglich, nämlich für Al, B und Cr. Die Verteilung der Analyte war relativ homogen mit wenigen kleinen Spikes für Al und Cr. Die Gehalte wurden unter der Annahme von 8 μm tiefen und 200 μm breiten Kratern mit Dreiecksform, wie sie mit den benutzten Einstellungen an einer anderen Probe gefunden wurden (Abbildung 53) berechnet und betrugen 6.6 $\mu\text{g g}^{-1}$ für Bor, 19 $\mu\text{g g}^{-1}$ für Aluminium und 2.0 $\mu\text{g g}^{-1}$ für Chrom. Eine benachbarte Probe aus demselben Einkristall wurde mittels GD-MS analysiert und in der ersten, oberflächennächsten Schicht wurden Gehalte von $(1.2 \pm 0.4) \mu\text{g g}^{-1}$ (B) und (4.5 ± 0.9) und $(2.5 \pm 2.0) \text{ng g}^{-1}$ (jeweils Al und Cr) gefunden.

Tabelle 42: Auswirkung unterschiedlicher Einstellungen an der LA-ICP-MS auf die Reproduzierbarkeit der Messung von gleichen Tropfenrückständen.

Volumen / μL	Konzentration / $\mu\text{g L}^{-1}$	Spotgröße / μm	Linienabstand / μm	Frequenz /Hz	Scanrate / $\mu\text{m s}^{-1}$	Dwell time /ms		Mittlere RSD /%
10	500	200	180	20	10	100		19
10	500	100	80	10	10	100		43
10	100	100	80	20	15	100		23
10	1000	100	80	20	15	100		19
10	100	200	180	20	30	100		18
10	500	200	180	20	30	40		4

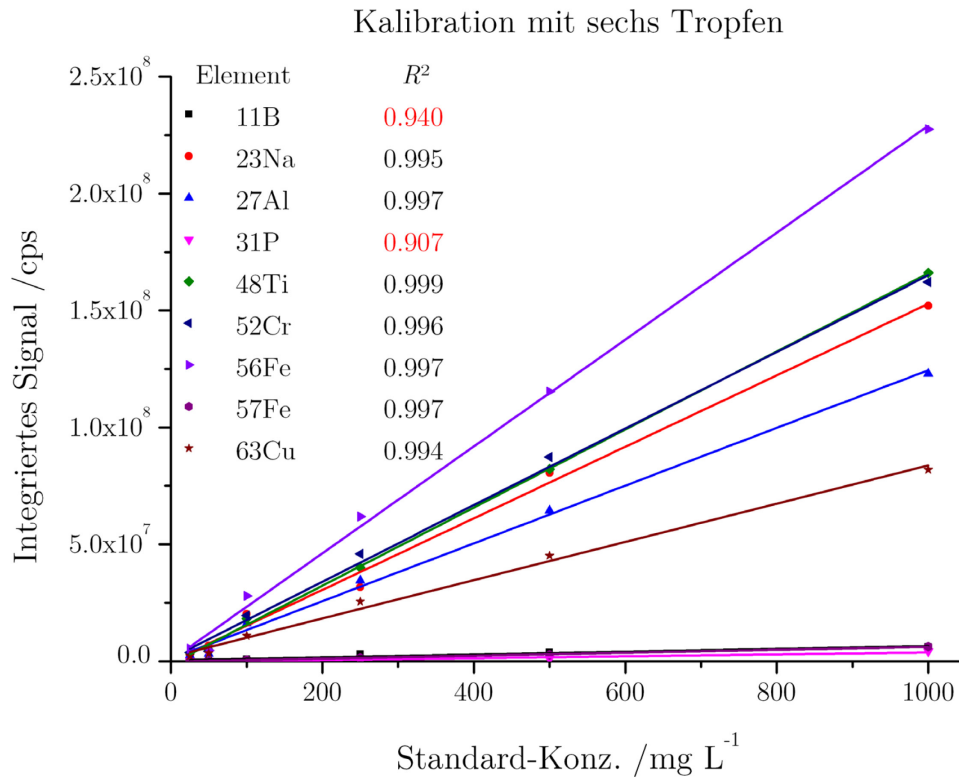


Abbildung 63: LA-Kalibration mit einer Standardverdünnungsreihe.

CETAC-System, $\varnothing = 200 \mu\text{m}$, $f = 20 \text{ Hz}$, $v = 30 \mu\text{m s}^{-1}$, $\leftrightarrow 180 \mu\text{m}$.

Tropfen: $20 \mu\text{L}$, ca. $4 \mu\text{m}^2$ Fläche.

Hierbei zeigt sich die Schwierigkeit der Methodenvergleichbarkeit, da auch die oberflächennächste Messung an der GD-MS die Gehalte in deutlich tieferen Regionen als die LA-ICP-MS misst. Einzig wirklich vergleichbar ist hier das homogen verteilte Bor, dessen Gehalt sich zwischen beiden Methoden um den Faktor 5.5 unterscheidet.

Es wurde versucht, die Kalibrationen am Photon Machines-System zu wiederholen, jedoch gelang aufgrund von Geräteproblemen nur eine Messung von drei Tropfen mit 100 ms Integrationszeit am MS. Die Linearität war auch hier in der Regel sehr gut (Tabelle 43) was zeigt, dass auch mit dieser Konfiguration Potential zur tropfenbasier-ten Kalibration, jedoch auch noch Optimierungsbedarf insbesondere hinsichtlich der Probenpräparation besteht. Die mechanische Probenbelastung sollte bei dieser Art der Kalibration auf ein Minimum reduziert werden.

Tabelle 43: Bestimmtheitsmaß bei der Kalibration mit Tropfen von 50, 250 und 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Volumen 10 μL) am Photon Machines-System.
 $\varnothing = 160 \mu\text{m}$, $f = 20 \text{ Hz}$, $v = 20 \mu\text{m s}^{-1}$, $\leftrightarrow 140 \mu\text{m}$.

Isotop	^{11}B	^{23}Na	^{27}Al	^{31}P	^{48}Ti
R^2	0.9728	0.9989	0.9993	0.9884	0.9742
Isotop	^{52}Cr	^{56}Fe	^{57}Fe	^{63}Cu	
R^2	0.9962	0.9958	0.9985	0.9728	

8.8 Kalibration mit Feststoff-Standards und Driftkorrektur mit Glas-SRM

Die Messung der Bor-Standardwafer zur Kalibration wurde zunächst testweise mit der üblichen MS-Detektionsmethode (10 Isotope à 100 ms Integrationszeit) und kleinen Spotgrößen von nur 65 μm durchgeführt. Die Wafer und die Substratprobe konnten mit diesen Einstellungen aber nicht unterschieden werden. Aufgrund der geringen Empfindlichkeit des Bors wurde deshalb wieder zur maximalen Spotgröße und außerdem zur ausschließlichen Messung von ^{11}B mit 100 ms Integrationszeit übergegangen.

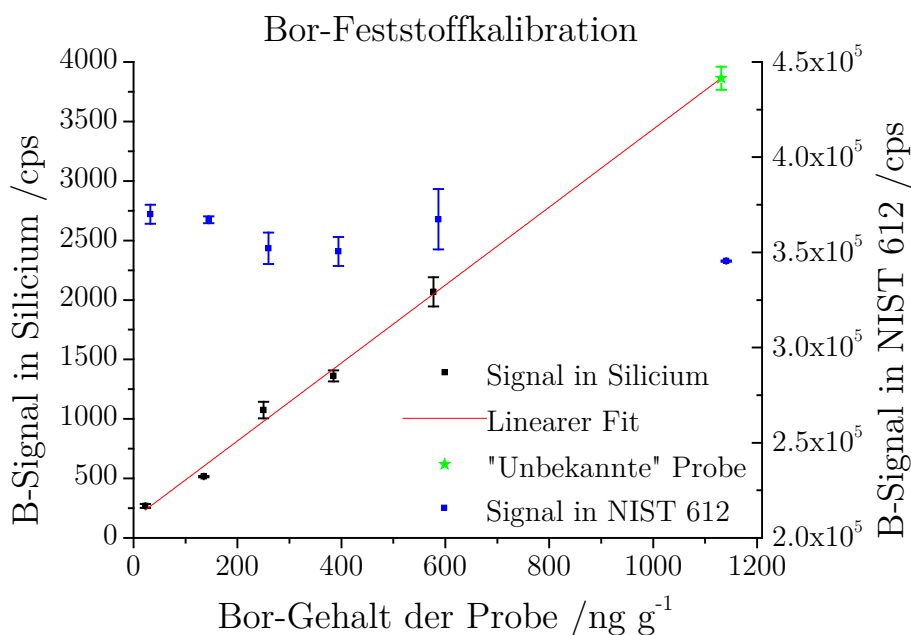


Abbildung 64: LA-Kalibration für ^{11}B mit Feststoffstandards.

Photon Machines-System, $\varnothing = 160 \mu\text{m}$, $f = 20 \text{ Hz}$, $v = 20 \mu\text{m s}^{-1}$, $\leftrightarrow 140 \mu\text{m}$.

Im Laufe der Zeit wurde eine zunehmende Gerätedrift festgestellt, die sich in der deutlichen Abnahme der Intensitäten bei der Ablation von NIST SRM 612 zwischen Messbeginn (Tuning) und Kontrollmessungen am Ende der Messkampagnen äußerte. Daher wurden bei diesem Versuch zwischen jeder Messung der Proben auch zwei Linien NIST SRM 612 ablatiert, um die Gerätedrift zu korrigieren. In diesem Versuch zeigten die Kontrollmessungen nur eine geringe Gerätedrift von ca. 6 %. Dennoch konnte das Bestimmtheitsmaß des linearen Fits der Kalibration mit den Wafern bekannten Gehalts von $R^2 = 0.9877$ ohne Korrektur auf $R^2 = 0.9892$ mit Korrektur leicht verbessert werden. Dabei wurde der Quotient der Bor-Signale von der Messung des NIST 612-Standards nach jeder Silicium-Probe mit der ersten NIST-Messung an diesem Tag gebildet und die Bor-Signale der Silicium-Proben mit diesen multipliziert. In Abbildung 64 ist die Schwankung der NIST-Bor-Signale (blau) und der erhaltene lineare Fit dargestellt. Das Signal der Silicium-Substratprobe lag außerhalb des Kalibrationsbereichs. Der so zurückgerechnete Bor-Gehalt der Probe betrug $(1131 \pm 28) \text{ ng g}^{-1}$. Die Kontrollmessung der im Kristall direkt benachbarten Probe mittels GD-MS ergab einen Gehalt von $(1126 \pm 225) \text{ ng g}^{-1}$.

8.9 Nachweis- & Bestimmungsgrenzen der Laserablation

Eine sinnvolle Angabe der Bestimmungsgrenzen der Laserablation kann ohne Konzentrationsreihen homogener, fester Standards nur auf lokalem Maßstab erfolgen, als nachgewiesener Peak über dem Grundgehalt entsprechend beispielsweise einer Ausscheidung metallischer Verunreinigungen. Wie im Teil C - 8.3 beschrieben, wurde ein Signalpunkt als nachgewiesener Analyt interpretiert, wenn er höher war als die dreifache Standardabweichung der Signale des undotierten Silicium-Untergrunds. Über die integrierte Gesamtintensität des Rückstands eines Tropfens bekannter Konzentration und bekannten Volumens kann diesem Wert eine Nettomasse des Analyten zugeschrieben werden. Schlussendlich kann mit den bekannten Lasereinstellungen und den mit Weißlichtinterferometrie gemessenen Kratergeometrien die korrespondierende ablatierte Masse Silicium ermittelt und beide Werte für eine Bestimmungsgrenzenangabe kombiniert werden.

In der Tabelle 44 sind die Bestimmungsgrenzen des CETAC-Systems auf monokristallinem Silicium für unterschiedliche Integrationszeiten an der MS bei sonst gleichen Einstellungen gezeigt. Die Bestimmungsgrenzen am Photon Machines-System konnten nur abgeschätzt werden und lagen sehr nah bei den CETAC-Werten, mit Ausnahme von Phosphor: Durch geringere Hintergrundsignale und eine bessere Empfindlichkeit konnten hier deutlich niedrigere Bestimmungsgrenzen erreicht werden.

Tabelle 44: Bestimmungsgrenzen der Laserablation an festem Si in $\mu\text{g g}^{-1}$.

C 100 ms: CETAC, 10 μL , 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, $\varnothing = 200 \mu\text{m}$, $f = 20 \text{ Hz}$,
 $v = 30 \mu\text{m s}^{-1}$, $\leftrightarrow 180 \mu\text{m}$, dwell time = 100 ms.

C 40 ms: CETAC, 10 μL , 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, $\varnothing = 200 \mu\text{m}$, $f = 20 \text{ Hz}$,
 $v = 30 \mu\text{m s}^{-1}$, $\leftrightarrow 180 \mu\text{m}$, dwell time = 40 ms.

PM: Photon Machines, 10 μL , 250 $\mu\text{g L}^{-1}$, $\varnothing = 160 \mu\text{m}$, $f = 20 \text{ Hz}$,
 $v = 20 \mu\text{m s}^{-1}$, $\leftrightarrow 140 \mu\text{m}$, dwell time = 100 ms, nur Abschätzung.

* aus Gasblank berechnet; ‡ ^{47}Ti ; n.b. = nicht bestimmt.

Isotop	$^{11}\text{B}^*$	^{23}Na	^{27}Al	^{31}P	^{48}Ti
C 100 ms	6.3	46.5	17.0	1357	1.1
C 40 ms	5.7	33.6	29.4	5742	2.0
PM	3.8	4.3	9.4	55.0	79.8 ‡
Isotop	^{52}Cr	^{56}Fe	^{57}Fe	^{63}Cu	
C 100 ms	3.6	7.4	138	2.3	
C 40 ms	5.5	10.5	168	2.5	
PM	3.7	15.1	n.b.	1.3	

Durch die Verwendung monokristallinen Materials zur Ermittlung der Bestimmungsgrenzen ist die Verfälschung dieser Werte durch Ablation kleiner Einschlüsse und Körner minimiert, aber durch die oberflächennahe Messung nicht völlig ausgeschlossen. Die Angabe von Bor-Peak-Bestimmungsgrenzen aus dem Si-Untergrundsignal ist wegen des hohen Bor-Grundgehalts des Siliciums nicht sinnvoll. Die Bestimmungsgrenzen für Bor wurden daher aus der Standardabweichung des Gasblanks berechnet. Da nach Abschnitt 8.8 am Photon-Machines-System auch eine Bor-Kalibrationsreihe gemessen wurde, kann aus dieser nach der Kalibriergeradenmethode [110] eine reale Bestimmungsgrenze errechnet werden. Sie liegt bei nur 150 ng g^{-1} .

Die höhere Präzision durch Verwendung kleinerer Integrationszeiten wird durch etwas höhere Bestimmungsgrenzen erkauft. Die BG sollten in beiden Fällen aber ausreichend klein sein, um metallische Präzipitate in multikristallinem und Roh-Silicium, insbesondere entlang von Korngrenzen, nachzuweisen und das verunreinigende Element benennen zu können [44]. Insbesondere lässt sich das anhand der Synchrotron-Röntgenfluoreszenzmessungen von Buzanich et al. berechnen [104]: In ihrer Veröffentlichung identifizierten die Autoren Kupfer-Präzipitate mit auf reines Kupfer korrigierten Volumina von 0.004 bis 0.137 μm^3 . Mit Dichte und Molmasse von Kupfer umgerechnet, enthält das kleinste beobachtete Präzipitat rund 3.4×10^8 Atome Cu.

Die Integrationszeit am MS bei den Laserablations-Messungen dieser Arbeit beträgt in der Regel 100 ms pro Isotop. Bei typischen Lasereinstellungen und den durch die Weißlichtinterferometrie ausgemessenen Kratern kann man von einem Krater mit Dreiecksprofil, 6 μm Tiefe und 200 μm Breite ausgehen. Bei einer Scangeschwindigkeit von 30 $\mu\text{m s}^{-1}$ werden so 5.7 ng Si pro 100 ms ablatiert. Bei einer Nachweisgrenze von 2 $\mu\text{g g}^{-1}$ können so Präzipitate von 1.2×10^8 Atomen Cu nachgewiesen werden. Mit der Laserablation ließen sich so relevante Metallpräzipitate mit guter räumlicher Auflösung nachweisen.

8.10 Zusammenfassung

Die Verfahrensentwicklung der Laserablation stand im Zeichen der Quantifizierung der Analytgehalte in Silicium anhand von eingetrockneten Standardtropfen. Gegenüber den bisher in der Literatur angewandten Verfahren hat diese Vorgehensweise klare Vorteile. Die Kalibration über silikatische Referenzmaterialien [314] ist nur sehr eingeschränkt auf kristallines, reines Silicium übertragbar. Eine Zerstäubung von Standardlösungen parallel zur Ablation [315] berücksichtigt keine Fraktionierungseffekte bei der Ablation. Eine solche Art der Kalibration ist aus der Literatur bisher nicht bekannt.

Die Messparameter von Laser und MS wurden in systematischen Versuchen optimiert, so dass die relative Standardabweichung von Messungen von Standardtropfenrückständen im Mittel über sieben Isotope (^{23}Na , ^{27}Al , ^{48}Ti , ^{52}Cr , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{63}Cu) von ca. 20 % auf 4 % verbessert werden konnte. Unabhängig davon konnte die Präzision

weiter gesteigert werden, indem zwischen jeder Probe ein NIST-Glas-Referenzmaterial gemessen wurde, dessen Bor-Signal zur Normierung herangezogen wurde.

Die Kalibrierung über eingetrocknete Standard-Tropfen konnte aufgrund von Geräteproblemen nicht im Rahmen dieser Arbeit abgeschlossen werden. Zwar wurde eine reproduzierbare Messung der Rückstände erreicht, ob die Signale der Standards in direktem Zusammenhang mit denen des Substrats stehen, blieb jedoch zunächst ungeklärt. Besondere Schwierigkeit stellte hier die mangelnde Verfügbarkeit homogen verunreinigten und auch stark genug verunreinigten Materials, wie bei anderen Publikationen zur LA-Quantifizierung verwendet [314], dar. Für die LA ausreichend homogen verteilt waren nur die schwer messbaren Elemente Bor und Phosphor. Die Gehaltsbestimmung von Bor in einer Probe mit einem Bor-Gehalt nahe an der Bestimmungsgrenze zeigte Hinweise auf noch vorhandenen Optimierungsbedarf.

Eine Quantifizierung des Bor-Gehalts über Si-Standardmaterialien mit bekanntem Bor-Gehalt gelang jedoch problemlos am empfindlicheren LA-System mit ArF-Excimer-Laser. Die dort eingesetzten, deutlich höheren Laserenergien führten aber zu einer problematischen Aerosolbildung, welche sich im Signalverlauf durch zufällige Signal-Spikes bemerkbar machte.

Es konnte gezeigt werden, dass sich die Laserablation grundsätzlich zum Nachweis von Körnern und Ausscheidungen, beispielsweise entlang von Korngrenzen auch in rekristallisiertem Solarsilicium, eignet. Das Nachweisvermögen wurde am Beispiel von Kupfer als Analyt mit Ergebnissen der Synchrotron-Röntgenfluoreszenz und anhand der Ablation der eingetrockneten Standardtropfen verglichen. Die Empfindlichkeit der LA-ICP-MS war ausreichend, um die meisten Ausscheidungen, die in der Synchrotron-Röntgenfluoreszenz beobachtet wurden, zu registrieren.

Die Messung der Ausscheidungen gelingt freilich nur, wenn die Analytionen mehrheitlich innerhalb des Integrationsfensters des MS auf den Detektor treffen. Hier zeigt sich der Nachteil der sequentiellen Messweise des Spektrometers. Bei einem Massendurchlauf und dem hier verwendeten Multielementmonitoring entfielen nur 10 % der Messzeit auf jedes Isotop. Durch Vermischung und Konvektion können aber auch unter nicht optimalen Bedingungen Ausscheidungen nachgewiesen werden. Vorsicht ist also bei der Quantifizierung ausgehend aus Multielementmessungen geboten. Die präziseste Methode der Quantifizierung ist die Messung nur eines bestimmten Isotops.

Kapitel 9: Methodenvergleich

In dieser Arbeit wurden acht Messverfahren zur Bestimmung von Spurenverunreinigungen in Solarsilicium entwickelt oder (im Fall der NAA) übernommen und angewandt: PN-ICP-MS, ETV-ICP-MS, ETV-ICP-OES, LA-ICP-MS, GD-MS, TXRF, DC-arc-OES, NAA. Wie gezeigt werden konnte, eignet sich keine dieser Methoden für sämtliche Fragestellungen oder alle Analyte. Sie unterscheiden sich hinsichtlich Bestimmungsgrenzen, Aufwand und Genauigkeit. In diesem Kapitel sollen die Methoden ausführlich gegenübergestellt und hinsichtlich der relevanten Eigenschaften verglichen werden.

9.1 Bestimmungsgrenzen

Tabelle 45 enthält eine Liste von 36 Analyten und ihren in dieser Arbeit ermittelten Bestimmungsgrenzen bezogen auf den Feststoff. Dabei ist zu beachten, dass die realen Bestimmungsgrenzen von vielen Faktoren abhängen und unter den optimalen zur Verfügung stehenden Bedingungen ermittelt wurden. Bei Aufschlussmethoden sind die bestimmenden Faktoren die Sauberkeit von Gefäßen, Chemikalien und der Laborluft. Bei der NAA sind die Bestimmungsgrenzen in hohem Maße von der Abklingzeit, dem Neutronenfluss und der Bestrahlungsdauer abhängig. Bei der TXRF sind Störungen durch benachbarte Peaks bei zu hohen Gehalten der überlagernden Elemente die bestimmenden Faktoren.

Jede analytische Methode hat ihre spezifischen Stärken und Einsatzgebiete, aber es wird deutlich, dass zur Volumenanalyse für Solar-Si-Proben nach der Kristallisation nur PN-ICP-MS, GD-MS und NAA eine ausreichende Empfindlichkeit aufweisen. Die NAA erreicht teils extrem niedrige Bestimmungsgrenzen, GD-MS und ICP-MS sind jedoch vielseitiger, flexibler, schneller und kostengünstiger.

Teil D - Kapitel 9 - Ergebnisse & Diskussion: Methodenvergleich

Tabelle 45: Vergleich der Bestimmungsgrenzen / ng g⁻¹ der in dieser Arbeit behandelten Methoden.

*als Peak/Ausscheidung über Grundgehalt der Probe

‡ < 0.1, keine direkte Bestimmung möglich

TXRF: 1 g Si aufgelöst und verdampft, Rückstand auf 2 mL verdünnt, 10 µL gemessen.

	PN-ICP-MS	GD-MS	LA-ICP-MS*, BAM	LA-ICP-MS*, Ovie-do	DC-arc-OES	NAA	ETV-ICP-OES (Pulver)	ETV-ICP-OES (Lösungen)	ETV-ICP-MS (Lösungen)	TXRF
Li		‡							30	
B	22	11	5700	3800	600				1500	
Na	7.1	25	33600	4300		0.06			1500	
Mg	13.4	‡			400		3160	300		
Al	11	‡	29400	9400	1200		41200	600	210	
P	5.8	27	55000	80000	200				240	6E+05
K	7.5	36					44500	4800	600	60000
Ca	53	‡			2200	0.3	32800	10000		60000
Sc		‡				9×10 ⁻⁵				
Ti	4.3	‡			4400			600	6000	24000
V		‡								
Cr	0.27	‡	5500	3700	1400	0.006	68000	5400	150	7200
Mn	0.21	‡				2×10 ⁹		300	300	6000
Fe	1.7	2.3	10500	15100	12000	1.8	62200	600	900	14400
Co	0.26	‡				9×10 ⁻⁴	35000	900	30	3600

Teil D - Kapitel 9 - Ergebnisse & Diskussion: Methodenvergleich

	PN-ICP- MS	GD-MS	LA-ICP- MS*, BAM	LA-ICP- MS*, Ovie- do	DC-arc-OES	NAA	ETV-ICP- OES (Pulver)	ETV-ICP- OES (Lösungen)	ETV-ICP- MS (Lösungen)	TXRF
Ni	1.9	‡	2500	1300	1200		56800	900	90	3600
Cu	0.38	31			2900	45	27100	900	60	3600
Zn	2.7	1.1				0.045	740	1500	30	3600
Ga	0.12	‡				0.009	5150	600	150	2400
Ge	0.16	‡				270			600	6000
As	0.66	‡				0.006			120	12000
Se		3.4				0.009				
Sr		0.4				0.45				
Zr		‡				0.3				
Mo	0.25	1.2				0.15			900	
Ag		6.4				0.045			6	
Cd		‡				0.12				
In		‡				0.021				
Sn		‡				0.45				
Sb	0.17	‡				3×10^{-4}				1×10^5
Te		‡				0.21				
Ba		‡				1.2				
W	0.37	‡				0.018			300	36000

	PN-ICP- MS	GD-MS	LA-ICP- MS*, BAM	LA-ICP- MS*, Ovie- do	DC-arc-OES	NAA	ETV-ICP- OES (Pulver)	ETV-ICP- OES (Lösungen)	ETV-ICP- MS (Lösungen)	TXRF
Au		‡				6×10^{-5}				
Hg		48				0.006				
Pb		‡								
Tl	0.17	‡								4800

Teil D - Kapitel 9 - Ergebnisse & Diskussion: Methodenvergleich

Tabelle 46: Abschätzung des Zeitaufwands in Tagen bei Messung von 54 Proben mit den verschiedenen Messmethoden.

LA: Abhängig von Messfeldgröße, Auflösung etc., typische Werte angegeben; NAA: Annahme von je acht gleichzeitig bestrahlten Proben; GD-MS: Eine Messung je Probe.

	PN-ICP-MS	GD-MS	LA-ICP-MS	DC-arc-OES	NAA	ETV-ICP (Pulver)	ETV-ICP (Lösungen)	TXRF
Beizen / Vorbehandeln	2		(1)		2		2	2
Aufschluss	1						1	1
Abdampfen	3						3	3
Messvorbereitung	1		(1)	2	2	2	2	1
Messen	2	3.5	7	4	7	4	4	2
Auswerten	1	1	1	1	5	1	1	1
Reinigung Apparatur und Gefäße	2	1				1	1	1
Wartezeit	14				>100			
Effektive Arbeitszeit	12	5.5	8	7	16	8	14	11

9.2 Zeitaufwand

Bei der Abschätzung des Zeitaufwands für Probenanalysen in Abhängigkeit von der Methode wird die Herstellung bzw. Präparation der Teilproben aus den Si-Kristallen oder Rohmaterialien nicht berücksichtigt, da sie für alle Methoden vergleichbar ist.

Als Basis zur Abschätzung des Zeitaufwands wurde die Analyse von 54 Proben herangezogen, da sich diese Anzahl gut mit der Referenzmethode PN-ICP-MS in einem "Analysen-Block" abarbeiten lässt. Das entspricht sechs Aufschlussreihen mit je neun Proben und drei Blindwerten. Der jeweils benötigte Zeitaufwand ist in Tabelle 46 aufgeführt. Optionale Werte sind in Klammern gefasst. Der Aufwand der einzelnen Arbeitsschritte ist in effektiven Arbeitstagen à 8 h aufgelistet, die Zeile "Wartezeit" erlaubt einen weiteren Hinweis auf Abstände, die sich zwischen Messungen ergeben, aber keine Arbeitsstunden benötigen, wie zum Beispiel Bestrahlungs- und Abklingzeit bei der NAA, Stehenlassen von Aufschlussgefäßen in Reinigungslösung etc. Diese Wartezeiten spielen bei effektiver und straffer Laborplanung mit ausreichend Material keine bestimmende Rolle. Am Beispiel der ICP-MS wären das ausreichend viele Aufschlussgefäße, um stets welche zur Analyse bereitzuhalten, während andere gereinigt werden.

Die Zeit zur Auswertung der Daten wurde bei allen Methoden auf einen Tag gesetzt, wobei angenommen wurde, dass bei Routinemessungen entsprechende Programme zur Auswertung zur Verfügung stehen. Solche Auswerteprogramme standen für diese Arbeit, teilweise selbst in Microsoft Excel und Visual Basic geschrieben, für PN-ICP-MS, GD-MS, DC-arc- und ETV-ICP-OES zur Verfügung. Die manuelle Auswertung kann ein Vielfaches der Zeit in Anspruch nehmen.

9.3 Genauigkeit

Die Auswahl der analytischen Methode hängt auch von den Ansprüchen hinsichtlich Präzision und Richtigkeit ab. Da die Streuung der Messwerte bei Silicium im Falle hoher Genauigkeit der Messmethode von der Materialinhomogenität bestimmt wird – das gilt insbesondere für Methoden, die mit kleinen Einwaagen arbeiten, wie Feststoff-ETV – soll in diesem Teil versucht werden, die Genauigkeit der Methoden bei der (wieder-

holten) Bestimmung einer Einzelprobe abzuschätzen. Die Genauigkeit ist bei jeder Methode vom Analyt und von dem Gehalt des Analyten abhängig. So lassen sich höhere Gehalte präziser messen und einige Elemente besitzen intensivere Linien (OES) oder erzeugen ein höheres Signal bei gleichem Ionenstrom (MS) als andere. Hier werden typische, "mittlere" Werte bei Konzentrationen des 2–3-fachen der Bestimmungsgrenze behandelt.

Die PN-ICP-MS ist die Methode mit dem höchsten präparativen Aufwand. Wie in Abschnitt 3.6 gezeigt wurde, ist die durch Probenverdünnungs- und Standardzugabenschritte resultierende Unsicherheit dennoch sehr klein. Die höchsten Unsicherheitsbeiträge werden durch die Messung (Standardabweichung des Messsignals, Driftkorrektur über den internen Standard) und die Wiederfindung (Abschnitt 3.2) beigesteuert, die jeweils ca. 5 % betragen. Insgesamt liegt die so resultierende Gesamtunsicherheit üblicherweise bei unter 10 % und kann in manchen Fällen unter 5 % betragen. Durch die Kalibrierung über Standardaddition ist die Richtigkeit ausgezeichnet.

Vergleichbare Kenndaten erreicht von den hier behandelten Methoden nur die NAA. Die k_0 -Kalibration ist eine gut untersuchte, rein physikalische Quantifizierungsmethode und die Gammastrahlenmessung erfolgt mit hoher Präzision. Die Unsicherheit beträgt nur wenige Prozent.

Bei den ETV-Methoden hängt die Richtigkeit stark von der Art der Kalibration ab. Es zeigte sich, dass externe Kalibrationen über flüssige Standards oder Standardadditionen von flüssigen Standards auf Si-Pulver große systematische Fehler verursachen. Es sollte immer matrixgleich kalibriert werden, d.h. mit bekannten Si-Pulvern bei Feststoffmessungen und mit flüssigen Standardadditionen bei der Messung von Aufschlüssen. Insbesondere bei Messungen von Feststoffen wurde eine große Streuung beobachtet, die durch Variationen der Einwaage und damit verbundene Matrixeffekte im Plasma verursacht wurde. Die Unsicherheit wird auch durch diejenige der verwendeten Referenzmaterialien begrenzt. In dieser Arbeit konnte selten eine Präzision besser als 20 % erreicht werden, die Abweichung der Richtigkeit von Referenzwerten lag auch in dieser Größenordnung.

LA und GD-MS stellen einen Sonderfall dar, da sie in unterschiedlichem Maße Methoden der Lokalanalyse sind. Praktisch ist die GD-MS nicht als solche konzipiert, durch eine kontinuierliche Messung in inhomogenes Material hinein sind die Standard-

abweichungen der Messwerte aber ähnlich hoch. Nur bei homogen verteilten Elementen wie Bor und Phosphor können sie bei 3–8 % liegen. Bei den meisten Metallen liegt die Streuung zwischen 15 und 100 %, bei einigen Elementen sogar 200 %. Nach dem Gesetz der großen Zahlen und der Division der Standardabweichung durch die Wurzel der Anzahl der Einzelmessungen bildet sich bei der Mittelwertbildung aber ein zuverlässiger Wert mit guter Wiederholbarkeit aus [314]. Ein größeres Problem als die Präzision stellt die Richtigkeit dar, gerade bei der Messung von Solarsilicium, für welches keine adäquaten Referenzmaterialien existieren. Am Beispiel der GD-MS und sämtlicher in Kapitel 5 angestellten Überlegungen, insbesondere der stärkeren Varianz der RSF in Si als in anderen Matrices, der von einer Arbeitsgruppe sehr unterschiedlichen ermittelten RSF im selben Material bei Anwendung etwas unterschiedlicher Messparameter [295] und zuletzt der in dieser Arbeit ermittelten, nochmals sich deutlich unterscheidenden RSF für viele Elemente kann zu diesem Zeitpunkt nur von einer sehr eingeschränkten Richtigkeit der Methoden ausgegangen werden. Mit Abweichungen um den Faktor 2 muss für die meisten Analyte gerechnet werden. Für B, P, Ge, Ga, As und Fe konnte die Unsicherheit durch Ermittlung der RSF auf rund 20 % begrenzt werden. Als komparative/relative Methode bei gleichen Materialien eignet sich die GD-MS jedoch sehr gut. Das Einsatzgebiet der LA wird nicht die Bestimmung des mittleren Bulkgehalts der Verunreinigungen sein, sondern die Identifizierung von metallischen Verunreinigungen an Defekten und Korngrenzen, Hotspots etc.

Kapitel 10: Schlussfolgerung und Ausblick

Silicium-Solarzellen sind komplexe Produkte, die ein hohes Maß an Produkt- und Produktionskontrolle erfordern, um die gewünschten elektronischen Eigenschaften genau einzustellen und insbesondere den Wirkungsgrad und die Lebensdauer zu maximieren. Diese werden maßgeblich von Art, Konzentration und Verteilung von Elementspurenverunreinigungen beeinflusst. Die chemische Analytik nimmt damit eine Schlüsselrolle in der Optimierung der Solarzellenproduktion ein.

In dieser Arbeit wurden acht Analysenmethoden für die Bestimmung von Spurenverunreinigungen in Silicium weiterentwickelt und Verfahren unter besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse und Fragestellungen der Photovoltaikindustrie erarbeitet und verglichen. Gegenstand dieser Arbeit waren lösungsbasierte Methoden wie die PN-ICP-MS, und TXRF nach Säureaufschluss und Matrixentfernung, sowie die direkten Feststoffmethoden GD-MS, INAA, LA-ICP-MS, und DC-arc-OES. Die ETV-ICP-MS und ETV-ICP-OES wurden sowohl für feste Proben wie auch Aufschlusslösungen eingesetzt.

Der erste Teil dieser Arbeit befasste sich mit der Entwicklung und Validierung eines universellen, robusten, gut und rückführbar kalibrierbaren, ICP-MS-basierten Verfahrens mit pneumatischer Zerstäubung nach Säureaufschluss und Matrixabtrennung als Referenzmethode. Dafür wurde eine Apparatur konzipiert, aufgebaut, optimiert und schließlich charakterisiert, in der in einem einzigen Präparationsvorgang >99 % des Si als SiF₄ entfernt werden, ohne dass Verluste der – in einer Umfrage unter Industriepartnern ermittelten – 22 relevanten Analyte auftraten. Die Wiederfindungen lagen zwischen 93 und 108 %. Die Matrixverdampfung erlaubt deutlich kleinere Verdünnungsfaktoren bei der Messung mit ICP-MS, was zusammen mit systematischen Untersuchungen zur Blindwertreduktion und Maßnahmen zur Verbesserung der Empfindlichkeiten zu sehr niedrigen Bestimmungsgrenzen führt. Die Bestimmungsgrenzen bezogen auf den Feststoff lagen zwischen 120 pg g⁻¹ (Ga) und 53 ng g⁻¹ (Ca) und somit teils um eine Größenordnung tiefer als vergleichbare Literaturwerte. Das hier entwickelte Verfahren ist damit den bislang in der Literatur beschriebenen Verfahren deutlich überlegen. Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens wurde schließlich mit Erfolg in einem Laborvergleich nachgewiesen.

Die Kalibrierung wurde mittels Standardaddition durchgeführt und ist bereits routinemäßig sehr genau. Die Richtigkeit der Methode ließe sich problemlos noch deutlich verbessern, wenn die Bestimmung mit Isotopenverdünnung erfolgen würde. Der hierzu benötigte hohe Aufwand ließe sich für die Entwicklung eines Referenzmaterials rechtfertigen.

Im Rahmen dieser Verfahrensentwicklung wurden grundlegende Untersuchungen zur Komplexierung von Bor mit Mannitol, welches zur Retention des flüchtigen Bors aus flusssäurehaltigen Lösungen eingesetzt wird, durchgeführt. Als Ergebnis konnte schließlich der in der Literatur bisher kaum bekannte, durch die Si-Matrix unterstützte Retentionsmechanismus aufgeklärt werden.

Um für die Bulkanalytik der Übergangs- und schwereren Elemente auch das technisch weniger aufwendige Detektionsprinzip der TXRF anwenden zu können, musste die Matrixabtrennung bezüglich der Reproduzierbarkeit und Vollständigkeit weiter optimiert werden. Durch umfangreiche, systematische Untersuchungen des Einflusses der Säuremenge auf die Verdampfungseigenschaften konnte dies schließlich erreicht werden. Mehrere interne Standards zur Quantifizierung wurden erprobt und Selen als geeignete Referenz ermittelt. Nach den ersten Versuchen lagen die Bestimmungsgrenzen mit dem erarbeiteten Verfahren im Bereich weniger $\mu\text{g g}^{-1}$. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Methode nicht weiter optimiert werden, sie bietet jedoch noch viel Potential zur Verbesserung der Kenndaten, beispielsweise über eine geringere Verdünnung oder eine höhere Einwaage des zu verdampfenden Siliciums.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Methoden zur direkten Feststoffanalytik von Silicium entwickelt, um schnellere, einfachere Methoden für die Routine- und On-line-Analytik im Produktionsprozess zu erschließen. Die Wahl fiel insbesondere auf die GD-MS als nachweisstarke Messmethode für kompakte Proben. Aus der detaillierten Beobachtung des Signalverlaufs konnte eine Reihe von Empfehlungen für die praktische Messung abgeleitet werden. Insbesondere die Anpassung der Probenkühlung ergab eine deutliche Verbesserung der Wiederholbarkeit von Messungen. Durch die parallele, vergleichende Messung einer Vielzahl von Realproben aus der industriellen Produktion mit GD-MS, ICP-MS und INAA und dem Fraunhofer CSP und dem Helmholtz-Zentrum Berlin als Institutspartnern konnten relative Empfindlichkeitsfaktoren für fünf in den Proben homogen verteilte Analyte und Eisen bestimmt werden. Diese unterscheiden

sich in hohem Maße von bisher publizierten oder mit dem Standard-RSF-Konzept ermittelten Werten. Die Beobachtungen von einer Vielzahl von Probenmaterialien legen zudem nahe, dass die RSF in einer Silicium-Matrix in einem gewissen Grad variabel und abhängig von der Dotierung oder Verunreinigung des Materials sind. Damit erfordern quantitative Messungen mit der GD-MS eine ständige Gegenkontrolle mit anderen Methoden. Relative Messungen zwischen vergleichbaren Materialien, beispielsweise zur Produktionskontrolle oder innerhalb eines Kristalls zum Mappen der Verunreinigungen, erwiesen sich als zuverlässig.

Die Eignung der DC-arc-OES sowie ETV-ICP-OES und -MS für die direkte Analyse von Si-Pulvern, Körnern und Bruchstücken wurde untersucht. Bei diesen Techniken wurde erwartungsgemäß eine starke Matrixabhängigkeit bei der Kalibrierung beobachtet. Um dies zu berücksichtigen wurde versucht, SiC-Pulver bekannten Gehalts zur Kalibration zu verwenden, und die Si-Proben für eine Matrixanpassung mit hochreinem Graphit zu vermischen. Das führte grundsätzlich zu einer Verbesserung der Signalqualität, aber erst die Kalibrierung mit Si- statt SiC-Pulvern führte zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Die Bestimmungsgrenzen bezogen auf den Feststoff lagen bei der DC-arc-OES im niedrigen und sub- $\mu\text{g g}^{-1}$ -Bereich, bei der ETV-ICP-OES und -MS etwas höher im Bereich von 1–80 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Neben der direkten Feststoffanalytik wurden die ETV-Techniken zusätzlich mit dem Matrixverdampfungsschritt der PN-ICP-MS kombiniert, um eine einfachere Kalibration über matrixfreie Lösungen zu ermöglichen. Tatsächlich brachte der zusätzliche Arbeitsaufwand deutliche Vorteile, indem Matrixinterferenzen reduziert wurden und eine einfache Kalibration über Standardadditionen durch Zugabe von Standardlösungen ins Probenschiffchen zugänglich wurde. Die Bestimmungsgrenzen an der ICP-MS verbesserten sich für fast alle Elemente, in der Regel um ca. zwei Zehnerpotenzen. Diese Methoden eignen sich daher insbesondere für die ersten Schritte der Wertschöpfungskette, bei der Analytik von metallurgischem Silicium.

Im abschließenden Teil der Methodenentwicklung wurde das Verhalten von Si in der Mikrolokalanalyse mit LA-ICP-MS erforscht. In ersten Versuchen konnten an realen Materialien punktuelle Oberflächenverunreinigungen nachgewiesen werden. Zu ihrer Quantifizierung wurde ein bisher für Si nicht erprobter Weg gewählt und untersucht. Dabei wurden Tropfen von Standardlösungen auf der Si-Oberfläche eingetrocknet, um

sie zusammen mit der Matrix zu ablatieren. Dafür mussten jedoch zunächst die Säurezusammensetzung und Reinigungsprozedur für die Waferoberfläche optimiert werden, so dass schließlich Tropfen mit einem Volumen von 20 μL zu Rückständen von nur 1–2 mm Durchmesser eingetrocknet werden konnten. Durch die systematische Variation der Laserparameter wurde die Wiederholbarkeit bei Ablation gleicher Tropfenrückstände deutlich verbessert. Die relative Standardabweichung der integrierten Signale sank von 20 % auf 4 %. Für Na, Al, Ti, Cr, Fe und Cu wurde eine ausgezeichnete Linearität einer Kalibrationsgeraden von sechs Tropfen unterschiedlicher Konzentration gefunden. Mit dieser Kalibrierung wurden die Bestimmungsgrenzen von Ausscheidungen in der Si-Matrix zu ca. 2–10 $\mu\text{g g}^{-1}$ für B, Ti, Cr, Fe und Cu bestimmt. Umgerechnet auf Cu entspricht das bei den hier angewandten Laserparametern einer Ausscheidung von 1.2×10^8 Cu-Atomen, was ausreichend niedrig ist, um typische Ausscheidungen dieser Art nachweisen zu können. Mit einem anderen LA-System konnte gezeigt werden, dass eine Kalibrierung über feste Standards ausreichenden Gehalts und Homogenität, in diesem Fall für Bor in Si-Wafern, ausgezeichnet möglich ist. Mit der Kalibriergeradenmethode stieß man auf eine Bestimmungsgrenze für den Bor-Grundgehalt von 150 ng g^{-1} .

Alle Methoden einschließlich der INAA wurden hinsichtlich Nachweisfähigkeit, Richtigkeit, Präzision und Zeitaufwand gegenübergestellt, so dass ausgehend von der analytischen Fragestellung eine einfache Auswahl der passenden Methode(n) erfolgen kann. Keine Methode erlaubt allein eine vollständige Charakterisierung des Materials hinsichtlich des Gehalts und der Verteilung der für die Solarindustrie relevanten Elemente, ihre jeweiligen Stärken können sich aber ergänzen und zu einer präzisen, richtigen und umfassenden Prozessanalytik orchestriert werden. Die PN-ICP-MS, eventuell erweitert durch die Isotopenverdünnungsanalyse, und die NAA eignen sich hervorragend zur Entwicklung eines Referenzmaterials, die GD-MS zur Kontrolle seiner Homogenität und zur Routineanalytik und Produktionskontrolle in der Industrie. Die anderen hier behandelten Methoden eignen sich als nicht ganz so leistungsstarke, aber günstige Alternativen für spezielle, einfachere Fragestellungen.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass der Methodenkanon für die chemische Analytik von Solarsilicium um neue Verfahren mit besseren Bestimmungsgrenzen und einfacheren Probenpräparationsmethoden erweitert werden konnte. Bestehende Verfah-

ren wurden verbessert und ein bisher nicht bekannter Retentionsmechanismus aufgeklärt. Die Verbesserung und Zusammenstellung des Methodenspektrums erleichtert die Auswahl der optimalen Analysemethode zur Optimierung der Prozessparameter in der Produktionskette der Solarindustrie.

Teil E - Anhang

Kapitel 1: Optimiertes ICP-MS-Analyseverfahren

1.1 Allgemeine Arbeitsweise

Es hat sich gezeigt, dass zur Gewährleistung einer sauberen, kontaminationsarmen Arbeitsweise die Befolgung einer Reihe von Vorsichtsmaßnahmen essentiell ist. Die hier genannten Arbeitsweisen sind dabei nicht erschöpfend und sollten stets dem Stand der Technik und den Möglichkeiten im Labor angepasst werden.

Alle Arbeiten müssen unter den saubersten verfügbaren Bedingungen durchgeführt werden, beispielsweise unter einer Laminar Flow Box oder in einem metallfreien Reinraum (stand hier nicht zur Verfügung). Um Abrieb zu vermeiden, sind die Arbeiten berührungsfrei durchzuführen, d.h. die eingesetzten Gefäße und Geräte dürfen nicht aufeinander abgestützt werden, beispielsweise die Pipettenspitze beim Pipettieren am Rand des Gefäßes. Weiterhin ist darauf zu achten, dass keine Gegenstände oder auch die Hände über offenen Gefäßen bewegt werden. Gefäße sollten nur so lange wie nötig offen stehen gelassen werden. Am zweckmäßigsten bei der Probenvorbereitung ist es, die Deckel auf die Gefäße aufzulegen, sie aber nicht zuzuschrauben, um einen guten Kompromiss zwischen Sauberkeit und Arbeitsfluss zu erreichen.

1.2 Handhabung von Säuren, Standards und Lösungen

Sicherheitshinweis: Die Verwendung von Säuren erfordert ständige Vorsicht, insbesondere die Arbeit mit Flusssäure. Die üblichen Schutz- und Vorsichtsmaßnahmen sind zu ergreifen, zusätzlich sollte Calciumgluconat als Lösung und Gel zur Erstversorgung von Verätzungen bereitstehen. Die persönliche Schutzausrüstung ist dahingehend anzupassen, z.B. Handschuhe aus Latex oder Viton. Bei regelmäßigen Arbeiten, bspw. bei der Zugabe mit Pipetten, sind nur kleine Mengen zu verwenden.

Materialien: Bewährt haben sich PFA-Gefäße von 30 mL für Wasser und Säuren. Durch das Arbeiten mit kleinen Säurevolumina wird die Gefahr bei Unfällen reduziert

und gleichzeitig eine größere Sauberkeit gewährleistet, da die Gefäße einfacher gespült und bei beobachteter Kontamination die Säure einfacher ausgetauscht werden kann. Es hat sich auch bewährt, Spüllösungen und Zugabelösungen getrennt zu halten. Folgende Zusammenstellung an 30 mL-Gefäßen mit häufig benutzten Flüssigkeiten sollte zur Verfügung stehen:

- Konz. Subboiling-HNO₃
- Konz. Subboiling-HF
- Spül-HNO₃ (5 % HNO₃ in Wasser)
- Spül-HF (5 %/5 % HF/HNO₃ in Wasser)
- Milli-Q-Wasser
- Milli-Q-Wasser zum Spülen
- Mannitol-Lösung: ca. 270 mg Mannitol zur Bor-Bestimmung in 10 mL Wasser gelöst

Darüber hinaus sollten kleinere PFA-Gefäße mit ca. 5–10 mL Fassungsvermögen für Standardlösungen u.ä. verwendet werden, um die Lösungen zur Zugabe aus den Vorratskolben darin zwischenzulagern und direktes Entnehmen aus dem Kolben zu umgehen. Häufig verwendete Standardlösungen wie der interne Standard sollten dabei eigene Zwischengefäße haben.

Weiterhin sollten Spritzflaschen mit größeren Mengen Spülsäure und Milli-Q-Wasser bereitstehen: Eine mit 5 %/5 % HF/HNO₃ zum Reinigen und je eine mit Milli-Q-Wasser für Reinigungsarbeiten und eine zur Zugabe in die Messlösungen. Die Trennung von Wasser zum Reinigen und Verdünnen verhindert hier unbeabsichtigte Querkontaminationen durch Spritzer mit Standards bei der Reinigung von Gefäßen.

Pipettieren: Pipettenspitzen werden vor Kontakt mit der zu pipettierenden Lösung zunächst 2× mit der Spülsäure gespült, anschließend 1× mit der zu pipettierenden Lösung. Will man beispielsweise HNO₃ pipettieren, pipettiert man zunächst 2× Spül-HNO₃ und 1× konzentrierte HNO₃ in den Lösungsabfall, ehe man beim vierten Mal die HNO₃ in die entsprechenden Gefäße verteilen kann. Die Spül-HF wird bei flusssäurehaltigen Lösungen verwendet.

Gefäße für Standards: Die Gefäße für Standards werden nach Gebrauch gereinigt und mit Wasser gefüllt gelagert. Sie können auch für verschiedene Standards benutzt

werden, sollten aber immer im selben Konzentrationsbereich verwendet und zwischen verschiedenen Standards gründlich gereinigt werden.

Das Wasser im Gefäß wird verworfen und das Gefäß drei Mal mit der 5 %igen Spülsäure gespült, anschließend zwei Mal mit Wasser. Dann wird eine kleine Menge der entsprechenden Lösung eingefüllt und die Pipettenspitze, mit der die Lösung pipettiert werden soll, wie oben beschrieben 2× mit Spülsäure und 1× mit der Lösung gespült. Der Rest der Lösung wird über die Gefäßwand geschwenkt um Wasserreste aufzunehmen und verworfen. Erst dann wird die Lösung neu zugegeben und nun in die entsprechenden Probengefäße pipettiert.

Nach Beendigung der Arbeiten wird das Gefäß wieder 3× mit 5 %iger Spülsäure und 2× mit Wasser gespült. Dann wird das Gefäß mit Wasser gefüllt und in gefülltem Zustand gelagert.

1.3 Auflösen von Si für die Bulkanalyse

In 30 mL-PFA-Gefäßen sollte die Si-Aufschlussmenge 1 g nicht wesentlich überschreiten. Für den sauren Aufschluss werden pro Gramm Silicium 8.5 mL konz. HF und 4.5 mL konz. HNO₃ (je ca. 40/65 %ig) benötigt. Eine Aufschlussreihe besteht üblicherweise aus neun Proben und drei Blindwerte ohne Si.

Die Oberfläche der Probe wird zunächst angeätzt oder, im Falle von deutlich zu großen Proben, in größeren Mengen Säure auf die gewünschte Masse heruntergeätzt. Das Ätzen wird bei Raumtemperatur in 10%/30% *v/v* HF + HNO₃ in einem speziell dafür vorgesehenen PFA-Becher durchgeführt. Übliche Ätzzeit ist zehn Minuten. Wird eine hohe Massenverringerung gewünscht, sollte eine deutlich konzentriertere Lösung, bis 50 %/25 % *v/v* HF + HNO₃ gewählt werden. Nach dem Beizen wird die Probe in einem zweiten PFA-Becher mit frischem Milli-Q-Wasser gespült.

Die Probe muss vor der Einwaagebestimmung getrocknet werden. Sie kann dafür in das vorgesehene Aufschlussgefäß gegeben werden, welches leicht erwärmt wird (z.B. 80 °C, 2 h), um anhaftendes Wasser zu entfernen. Im Zweifelsfall kann nach dem Wägen der trockenen Probe ein weiterer Spülschritt mit Milli-Q-Wasser erfolgen, um in

der Zwischenzeit abgesetzten Staub zu entfernen. Das danach anhaftende Restwasser stört beim Aufschluss nicht.

Die Si-Probe liegt nach diesen Schritten im PFA-Becher vor. Nun werden zugegeben:

- Interner Standard (300 μL der 800 $\mu\text{g L}^{-1}$ IS-Lösung mit Be, Y, Pr, Lu)
- Mannitol nach erwarteter Konzentration (üblicherweise 50 μL der vorhandenen Mannitollösung).
- Die komplette benötigte Menge Flusssäure (8.5 mL pro Gramm Silicium).

Die Aufschlussgefäße können zur besseren Reaktionskontrolle in ein Eisbad gestellt, oder stattdessen eine langsamere HNO_3 -Zugabe durchgeführt werden. Der Deckel liegt dabei möglichst dicht oben auf, ist aber für eine leichtere Zugabe und zur Vermeidung von Überdruck bei der Gasentwicklung während des Auflösungsprozesses nicht festgeschraubt.

Zunächst werden alle 15-30 Minuten jeweils 250 μL HNO_3 zugegeben. Die Reaktion ist am Anfang sehr heftig und das Zugabeintervall orientiert sich an der Reaktion. Mit zunehmender Menge HNO_3 wird die Reaktion langsamer und die Zugabemenge kann erhöht werden. Nach einer viermaligen Zugabe von 250 μL kann im Abstand von 15-30 Minuten $2 \times$ je 500 μL Säure zugegeben werden, danach 1 mL und schlussendlich die letzten 1.5 mL. Falls die Aufschlussgefäße im Eisbad stehen, können sie vor der letzten Zugabe herausgenommen werden. Diese Lösung kann über Nacht stehen gelassen oder gleich eingeeengt werden.

Die Gefäße werden zum Einengen in den Graphitblock gespannt. Es muss eine Temperaturrampe gefahren werden, da das Silicium sonst schon gleich zu Beginn in großen Mengen verflüchtigt wird.

Die Heizplatte des Graphitblocks wird eingeschaltet und auf 110 $^{\circ}\text{C}$ gestellt. Bei ca. 90 $^{\circ}\text{C}$ werden die Hähne der Abdampfgefäße geöffnet und die Vakuumpumpe eingeschaltet. Nach einer Stunde kann die Temperatur auf 150 $^{\circ}\text{C}$ eingestellt und bis zur Trockne geheizt werden (ca. 3 h).

Der Rückstand wird mit konzentrierter Säure und anschließender Verdünnung aufgelöst. Es wird immer so viel Säure zugegeben, wie benötigt wird, um ohne weitere Zugaben (nur durch Verdünnung) auf eine Konzentration von 1 %/0.5 % HNO_3/HF in

der fertigen Messlösung zu gelangen. In der Standardprozedur sind dies 300 μL HNO_3 und 150 μL HF. Anschließend werden 5550 μL Wasser dazupipettiert und das Gefäß leicht geschwenkt. In dieser Form sollte die Probe mindestens über Nacht stehen gelassen werden, damit sich der Rückstand vollständig löst.

1.4 Präparation der Messlösungen

Nach dem Auflösen und Verdünnen des Rückstands befinden sich 6 mL Probenlösung in den Aufschlussgefäßen. Davon werden fünf Aliquote von je 1 mL auf die PP-Messröhrchen verteilt. Zwei dieser Röhrchen werden für eine Doppelbestimmung des Grundgehalts auf 5 mL aufgefüllt. Zu den anderen drei werden Multielement-Standardlösungen in steigender Endkonzentration zugegeben und am Ende wiederum auf 5 mL aufgefüllt. Die Menge der Zugabe orientiert sich optimalerweise an dem Gehalt der Verunreinigungen der Proben. Im Zuge der Arbeit haben sich Konzentrationsreihen von 0.5 - 2 - 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ bewährt, die aus Multielementstandards mit Konzentrationen von 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ und 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ zugegeben werden. Die dafür benötigten Mengen sind in Tabelle 47 aufgeführt.

Eine schematische Darstellung der gesamten Prozedur zeigt Abbildung 65.

Tabelle 47: Übliche Zugaben bei der Standardaddition.

Endkonz. Standard	0.5 $\mu\text{g L}^{-1}$	2 $\mu\text{g L}^{-1}$	10 $\mu\text{g L}^{-1}$
10 $\mu\text{g L}^{-1}$	250 μL		
200 $\mu\text{g L}^{-1}$		50 μL	250 μL

1.5 Oberflächenanalyse

Das Verfahren ist ähnlich dem für die Bulkanalytik.

Die Proben werden zunächst gewogen. Es folgt eine Abschätzung der nötigen Flüssigkeitsspiegellhöhe, um in den Aufschlussgefäßen das kompletten Stück Silicium zu überdecken. Bei den in dieser Arbeit verwendeten, typischen Feedstock-Chunks der

Industriepartner reichen dafür üblicherweise 15 mL. Die 15 mL Ätzlösung werden in den 30 mL PFA-Aufschlussgefäßen vorbereitet. Die Ätzlösung enthält 10 % HF / 30 % HNO₃ bezogen auf die konzentrierten Säuren, also 1.5 mL HF, 4.5 mL HNO₃; 9 mL Milli-Q-Wasser und dazu 100 µL Interner Standard (800 µg L⁻¹) und 20 µL der Mannitol-Lösung (27 g L⁻¹).

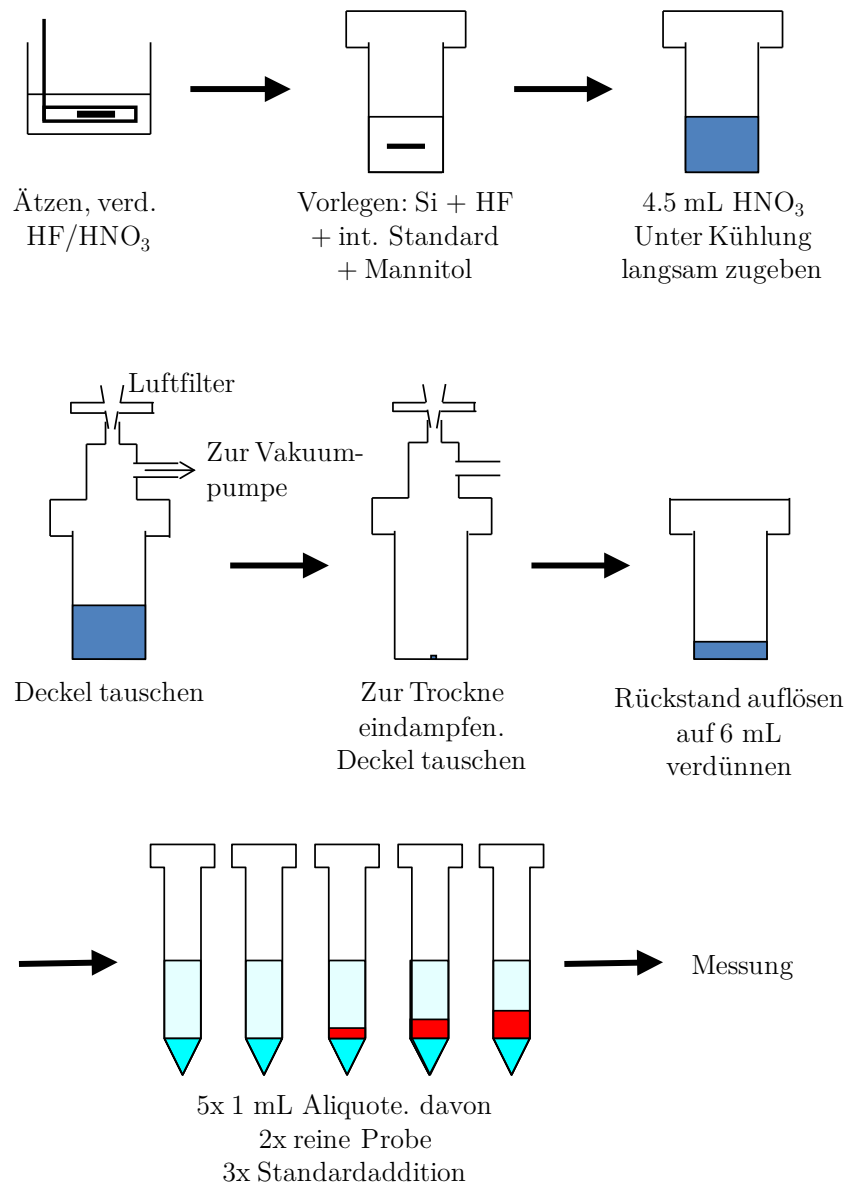


Abbildung 65: Probenpräparation bei 1 g Probe (Bulkanalyse).

Die Si-Stücke werden kurz unter Milli-Q-Wasser abgespült und in die Ätzlösungen gegeben. Jedes Stück wird 30 min bei Raumtemperatur gebeizt, dann werden die Stücke aus den Aufschlussgefäßen entnommen, abgespült und getrocknet. Die trockenen Si-Stücke werden gewogen, um den Masseverlust zu bestimmen.

Die Ätzlösung wird ähnlich wie der Komplettaufschluss im Graphitblock eingedampft, allerdings kann sofort auf 150 °C geheizt werden, da kaum Si-Matrix in Lösung ist. Um den Rückstand aufzulösen, werden 100 µL HNO₃ und 50 µL HF benutzt. Der aufgelöste Rückstand wird mit etwas Wasser und unter Nachspülen in ein Messröhrchen überführt und auf 10 mL aufgefüllt. Kalibriert wird mit einer Konzentrationsreihe externer Standards.

1.6 Messeinstellungen PN-ICP-MS

Die typischen Messeinstellungen am Element XR sind in Tabelle 48 zusammengefasst. Die Werte der Plasmabedingungen sind nur Richtwerte und müssen täglich neu optimiert werden.

Tabelle 48: Übliche Messeinstellungen an der PN-ICP-MS

Plasmabedingungen	
RF-Leistung	1350 W
Cool Gas	15 L min ⁻¹
Sample Gas	1.0 L min ⁻¹
Auxiliary Gas	0.95 L min ⁻¹
Additional Gas	0.06 L min ⁻¹
Datenaufnahme	
Dwell time	100 ms
Anzahl Scans	3
Anzahl Wiederholungen	3
Messdauer	Ca. 5 min

Die gemessenen Isotope sind mit den zu erwartenden oder zu berücksichtigenden Störungen in Tabelle 49 gezeigt. Aus dieser ist auch zu entnehmen, in welcher Auflö-

sung jedes Isotop gemessen wurde. Zur Absicherung der Ergebnisse werden manche Isotope in mehreren Auflösungen gemessen.

Tabelle 49: Alle mit PN-ICP-MS gemessenen Isotope mit relevanten Störungen und benötigter Auflösung.

LR, MR, HR = low, medium, high resolution

† = Entfiel nach einiger Zeit aus der Analytliste

‡ = Interner Standard

Isotop	Relevant(est)e Störung(en)	Benötigte Auflösung R	Messung in		
			LR	MR	HR
^7Li			X	X	X
$^9\text{Be}^\ddagger$			X	X	X
^{10}B	$^{40}\text{Ar}^{4+}$	447		X	
^{11}B			X	X	
^{23}Na			X	X	X
^{24}Mg	Ca^{++}	2732		X	
^{25}Mg	BeO	1176	X	X	
^{27}Al			X	X	
^{31}P	SiH	3951		X	
	NO	1458			
^{39}K	ArH	5690			X
^{44}Ca	SiO	2688		X	
	Sr^{++}	16447			
^{46}Ti	SiO	2864		X	
^{47}Ti	PO	3026		X	
^{49}Ti	ArB	2026		X	
^{52}Cr	ArO	2367		X	
^{53}Cr	ArNH	1606		X	
^{55}Mn	ArNH	2248		X	
^{56}Fe	ArO	2503		X	
^{59}Co	ArF	2137		X	
^{60}Ni	CaO	3057		X	
	ArMg	2750			
^{63}Cu			X	X	
^{65}Cu	ArSi	3997		X	

Teil E - Kapitel 2 - Anhang: Matrixverdampfung

^{66}Zn	ArSi	4839			X
^{68}Zn	ArSi	4696		X	X
^{69}Ga	ArSi	5184			X
	Zn	65040			
^{70}Ge	ArSi	5874			X
^{71}Ga	ArP	6196			X
^{72}Ge	ArAr	5529			X
^{75}As	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$	7773		X	X
	$^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$	10644			
$^{86}\text{Sr}^\dagger$			X		
$^{88}\text{Sr}^\dagger$			X		
$^{89}\text{Y}^\ddagger$			X	X	X
^{95}Mo			X		
^{97}Mo			X		
^{98}Mo			X		
^{100}Mo			X		
$^{107}\text{Ag}^\dagger$			X		
$^{109}\text{Ag}^\dagger$			X		
$^{111}\text{Cd}^\dagger$			X		
$^{114}\text{Cd}^\dagger$			X		
$^{121}\text{Sb}^\dagger$			X		
$^{123}\text{Sb}^\dagger$			X		
$^{137}\text{Ba}^\dagger$			X		
$^{138}\text{Ba}^\dagger$			X		
$^{141}\text{Pr}^\ddagger$			X	X	
$^{175}\text{Lu}^\ddagger$			X	X	
^{182}W			X		
^{184}W			X		
^{203}Tl			X		
^{205}Tl			X		
$^{206}\text{Pb}^\dagger$			X		
$^{207}\text{Pb}^\dagger$			X		
$^{208}\text{Pb}^\dagger$			X		
$^{209}\text{Bi}^\dagger$			X		

Kapitel 2: Matrixverdampfung

Die detaillierten Ergebnisse der Matrixverdampfung, in Teil D - 1.3 diskutiert, sind in den Tabellen 50–52 gezeigt. Nicht jeder Rückstand der zahlreichen Versuche wurde gewogen, die meisten Rückstände wurden anhand der Größe in „Klassen“ von 0 bis 10 einsortiert. In Abbildung 66 sind Beispiele für typische Rückstände gezeigt. Aufgrund ihrer geringen Dichte sind die Rückstände wesentlich leichter, als ihre Größe vermuten lässt. Weiterhin beträgt der Silicium-Anteil an der Masse nur 16.3 %. In den Tabellen 50–52 entspricht eine Gewichtsklasse von 0 rund 0–1 mg, eine von 10 entspricht ca. 50 mg.

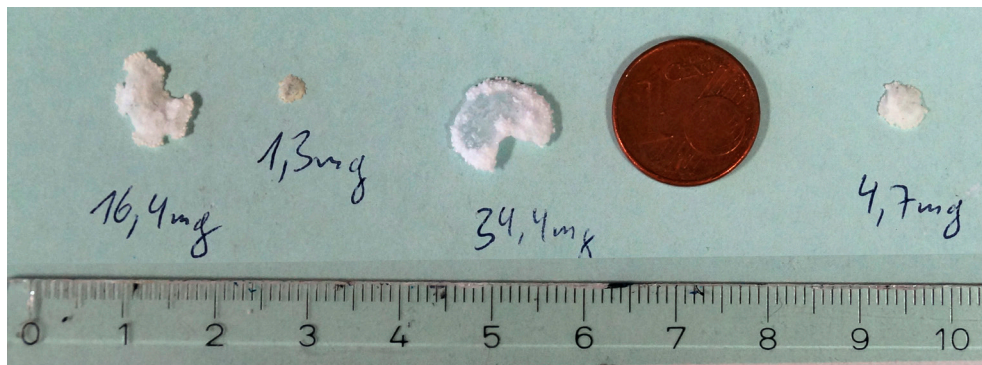


Abbildung 66: Beispiele für Si-Abdampfrückstände.
Zum Größenvergleich ein Euro-Cent.

Tabelle 50: Detaillierte Ergebnisse der Si-Verdampfungsversuche aus Teil D - 1.3. Erstes Experiment.

Probe	HF /mL	HNO ₃ /mL	Heizplatte vor Eindampfen		Abdampf-Temperatur /°C	Abdampf-Dauer /min	Rest-Si von 0-10	HF:HNO ₃
			Temp. /°C	t /min				
1	8.33	12.66	80	150	80	780	0	2:3
2	8.33	12.66	80	150	80	780	0	2:3
3	8.33	12.66	80	150	150	280	0	2:3
	8.33	12.66	80	150	150	280	0	2:3
5	9	4.5			80	1140	4	2:1
6	9	4.5			80	1140	4	2:1
7	9	4.5			150	280	5	2:1
8	9	4.5			150	280	5	2:1
9	8.5	4.25	80	200	150	280	1.5	2:1
10	8.5	4.25	80	200	150	280	1.5	2:1
11	10	2	80	60	150	280	10	2:0.4
12	10	2	80	60	150	280	10	2:0.4

Tabelle 51: Detaillierte Ergebnisse der Si-Verdampfungsversuche aus Teil D - 1.3. Zweites Experiment.

Experiment 2		HNO ₃ /mL	Heizplatte vor Eindampfen		Anmerkung	Abdampf- Temperatur /°C	Abdampf- Dauer /min	Rest-Si von 0-10	HF:HNO ₃
Probe	HF /mL		Temp. /°C	t /min					
1	9	5	-	-	Probe erst mit ca. 2:1 HF:HNO ₃ Auf- lösen lassen und hinterher den Über- schuss HNO ₃ zuge- geben	80	1200	3	2:1.11
2	9	5	-	-		80	1200	3	2:1.11
3	9	5.5	-	-		80	1200	3	2:1.22
4	9	5.5	-	-		80	1200	3	2:1.22
5	9	6	-	-		80	1200	4.5	2:1.33
6	9	6	-	-		80	1200	4.5	2:1.33
7	9	5	-	-		150	280	6	2:1.11
8	9	5	-	-		150	280	6	2:1.11
9	9	5.5	-	-		150	280	6	2:1.22
10	9	5.5	-	-		150	280	6	2:1.22
11	9	6	-	-		150	280	4.5	2:1.33
12	9	6	-	-		150	280	9	2:1.33

Teil E - Kapitel 2 - Anhang: Matrixverdampfung

Tabelle 52: Detaillierte Ergebnisse der Si-Verdampfungsversuche aus Teil D - 1.3. Drittes Experiment.

Experiment 3		HNO ₃ /mL	H ₂ O /mL	Heizplatte vor Eindampfen		Anmerkung	Abdampf- Temperatur /°C	Abdampf- Dauer /min	Rest-Si von 0-10	HF:HNO ₃
Probe	HF /mL			Temp. /°C	t /min					
1	10	4		-			80	1080	4.5	2:0.8
2	10	4		60	30		150	420	10	2:0.8
3	8.5	5		-			80	1080	2.5	2:1.175
4	8.5	5	4	-		Wasser vor Heizen	80	1260	4.5	2:1.175
5	8.5	7		60	180		150	420	0.5	2:1.65
6	8.5	5	4	60	450	Wasserzugabe nach	150	420	0.5	2:1.175
7	8.5	4.5	6	60	450	Heizen	150	420	0	2:1.06
8	8.5	4.5		60	180		150	420	4	2:1.06
9	8.5	4.5	6	-		Wasserzugabe vor	80	1260	6	2:1.06
10	8.5	4.5	6	60	450	Heizen	150	420	5.5	2:1.06
11	8.5	8.5		-		HNO ₃ vorgelegt, HF	80	1080	0.3	2:2
12	8.5	8.5		60	450	zugetropft	150	420	0	2:2

Kapitel 3: Ergebnisse der Laborvergleiche

Tabelle 53: Mittelwerte der Ergebnisse des Laborvergleichs mit synthetischen Lösungen aus Teil D - 3.4.

	Zugabe / $\mu\text{g L}^{-1}$			Fraunhofer CSP, ICP-MS / $\mu\text{g L}^{-1}$			ICP-MS @ BAM / $\mu\text{g L}^{-1}$			TXRF @ BAM / $\mu\text{g L}^{-1}$			ETV-ICP-OES @ BAM / $\mu\text{g L}^{-1}$		
Ti	4.0	\pm	0.1	4.0	\pm	3.6	3.8	\pm	3.4	11.3	\pm	6.6	35	\pm	36
Co	3.0	\pm	0.0	3.2	\pm	0.2	3.0	\pm	0.2	2.7	\pm	1.7	3.9	\pm	2.3
Ni	7.1	\pm	0.1	7.0	\pm	1.0	7.4	\pm	1.1				23	\pm	23
Zn	9.0	\pm	0.1	8.4	\pm	3.4	10	\pm	4.0	7.8	\pm	3.6			
Cr	6.0	\pm	0.1	5.8	\pm	1.2	5.6	\pm	1.1	5.2	\pm	2.5	18	\pm	18
Cu	20	\pm	0.1	19	\pm	2	20	\pm	2.0	17	\pm	4	31	\pm	14
Fe	81	\pm	0.6	82	\pm	12	80	\pm	12	82	\pm	16	76	\pm	29
Na	10	\pm	0.1	7.9	\pm	0.4	9.6	\pm	0.5						
Ca	50	\pm	0.4	50	\pm	3	50	\pm	2.5	46	\pm	14	52	\pm	50
K	100	\pm	1	83	\pm	17	106	\pm	21	134	\pm	36			
B	252	\pm	2	240	\pm	36	244	\pm	37				281	\pm	74
P	604	\pm	6	585	\pm	59	612	\pm	61	1060	\pm	268	457	\pm	109

Tabelle 54: Ergebnisse des Laborvergleichs mit Si-Testmaterial A in ng g⁻¹.
Durch unterschiedliche Abklingzeit teilweise sehr unterschiedliche Nachweisgrenzen in der NAA.

	ICP-MS BAM			ICP-MS CSP			NAA HZB	
Ag	0.6	±	0.1	0.6	±	1.5	< 0.02	
Al	62	±	16	83	±	3		
As	2.4	±	0.1	1.5	±	1.3	2.7	± 0.1
B	4281	±	261	3816	±	511		
Ba	0.9	±	0.5	n/a			< 1.5	
Ca	99	±	50	1850	±	1784		
Cd	0.1	±	0.1	n/a			< 0.2	
Co	0.2	±	0.1	0.1	±	0.3	< 0.008	
Cr	1.1	±	0.4	2.3	±	1.2	< 0.15	
Cu	< 2			n.d.			< 3	< 0.3
Fe	26	±	11	22	±	16	< 5	
Ga	0.070	±	0.004	n/a			< 0.06	< 0.0006
Ge	n/a			319	±	99	266	± 6
In	0.05	±	0.04	n.d.			< 0.3	
K	44	±	54	24	±	17	< 20	< 1500
Mg	< 4			31	±	31		
Mn	0.4	±	0.2	2.9	±	2.3	< 80E3	
Mo	< 0.2			0.5	±	0.8	< 0.3	< 0.1
Na	21	±	8	266	±	104	2.5	± 0.3
Ni	1.2	±	1.1	n.d.				
P	5375	±	508	4864	±	659		
Pb	0.3	±	0.2	1.0	±	1.7		
Sb	< 0.07	±		1.1	±	1.9	0.02	
Sr	1.2	±	1.3	n.d.			< 5	
Ti	11	±	4	25	±	12		
Tl	< 0.04			n.d.				
W	0.5	±	0.4	1.9	±	2.7	< 0.05	< 0.005
Zn	7.8	±	4.0	56	±	62	< 0.3	

Tabelle 55: Ergebnisse des Laborvergleichs mit Si-Testmaterial B in ng g⁻¹.
Durch unterschiedliche Abklingzeit teilweise sehr unterschiedliche Nachweisgrenzen in der NAA.

	ICP-MS BAM			ICP-MS CSP			NAA HZB		
Ag	1.4	±	0.6	0.2	±	0.4	0.4	±	0.3
Al	75	±	13	139	±	40			
As	41	±	8	15	±	8	47	±	3
B	650	±	18	658	±	20			
Ba	0.7	±	0.2	n/a			< 4		
Ca	30	±	19	469	±	246			
Cd	0.3	±	0.1	n/a			<0.4		
Co	0.7	±	0.3	0.7	±	0.5	0.7	±	0.6
Cr	9.1	±	2.2	3.4	±	7.5	9.4	±	8.0
Cu	5.1	±	1.8	n.d.			< 40		< 3
Fe	295	±	68	363	±	106	504	±	433
Ga	5.9	±	0.4	n/a			4.0	±	5.1
Ge	n/a			589	±	126	1270		< 60E3
In	< 0.04			n.d.			< 0.5		
K	8.5	±	7.5	22	±	22	< 20		< 2E3
Mg	4.8	±	1.8	23	±	15			
Mn	5.5	±	2.6	5.9	±	1.7	< 150		
Mo	< 0.2			0.5	±	0.5	0.7		< 0.3
Na	288	±	126	437	±	171	254		
Ni	8.3	±	1.6	n.d.					
P	2159	±	55	1743	±	212			
Pb	0.7	±	0.3	0.9	±	1.7			
Sb	3.4	±	0.1	2.4	±	1.2	3.5	±	0.4
Sr	< 1			n.d.			< 6		
Ti	91	±	44	39	±	12			
Tl	< 0.04			n.d.					
W	4.3	±	0.8	2.0	±	2.0	1.2	±	1.1
Zn	5.8	±	4.0	40	±	17	< 40		< 0.6

Kapitel 4: Berechnungen zur Laserablation

Tabelle 56: Annahmen und Werte zur Modellrechnung der Schichtdicke des Tropfenrückstands in der Laserablation.

Verbindung	Molmasse Element /g mol ⁻¹	Dichte Verbindung /g cm ⁻³	Molmasse Verbindung /g mol ⁻¹	Masse Verbindung /g	Volumen Verb. /cm ³	Höhe auf Fläche /m
B(OH) ₃	10.81	1.44	61.83	5.72E-08	3.97E-08	5.06E-08
NaNO ₃	22.99	2.26	84.99	3.70E-08	1.64E-08	2.08E-08
Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	26.98	1.72	375.1	1.39E-07	8.08E-08	1.03E-07
H ₃ PO ₄	30.97	1.87	98.00	3.16E-08	1.69E-08	2.15E-08
(NH ₄) ₂ TiF ₆	47.87	2.50	197.9	4.13E-08	1.65E-08	2.11E-08
[Cr(H ₂ O) ₆](NO ₃) ₃ · 3H ₂ O	52.00	1.85	400.2	7.70E-08	4.16E-08	5.30E-08
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	55.85	1.64	404.0	7.23E-08	4.41E-08	5.62E-08
Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	63.55	2.32	241.6	3.80E-08	1.64E-08	2.09E-08
Summe (nm):						3.47E+02
Vol Std [L]	1.00E-05					
Konz. Std [g L ⁻¹]	1.00E-03					
Durchmesser [m]	1.00E-03					

Kapitel 5: Danksagung

Ich möchte die letzten Seiten dieser Arbeit dazu nutzen, mich bei all jenen zu bedanken, die mich auf so großartige und vielfältige Weise unterstützt haben.

Besonders danke ich Herrn Professor Ulrich Panne für die Möglichkeit zur Promotion an seinem Lehrstuhl und der BAM, welche mich mit ihren scheinbar unendlichen Möglichkeiten immer wieder aufs Neue überrascht und begeistert hat, die unbürokratische Unterstützung und die gewährten Freiheiten.

Norbert Jakubowski danke ich für die fruchtbaren Gespräche, den Ideeninput, das kritische Lesen so vieler Druckschriften und jede erhaltene Unterstützung, sei es für den reibungslosen Ablauf der täglichen Laborarbeit oder die Teilnahme an Konferenzen.

Heinrich Kipphardt hat alle Hürden des Projekts zusammen mit mir gemeistert und mich mehr als einmal aufgebaut und motiviert. Ich danke ihm herzlich für die nicht aufzählbaren Gespräche, Hilfestellungen, die stets – und bei ihm jeder Person unterschiedslos zukommende – „bevorzugte Bearbeitung“ und nicht zuletzt für die Ausdauer beim Lesen des Manuskripts dieser Arbeit. Es bleibt spannend.

Wissenschaft heißt Wissenszuwachs und lebenslanges Lernen. Ich danke insbesondere auch denjenigen, die mir neben der großartigen handwerklichen Unterstützung dabei halfen, durch Wissenszuwachs meine Qualifikationen zu verbessern. Andreas Schulz für die Welt der Elementspurenbestimmung und der angewandten Sektorfeld-MS. Jens Pfeifer für das Heranführen an die GD-MS und der Entdeckung des Pfeifer-Balski-Effekts. Heike Traub, Fabian Börno und Frank Bierkandt für ihre große Hilfe am Laser-System. Silke Richter und Angelika Dette für die Einführung und Unterstützung an der ETV und ICP-OES.

Silke Richter hat mich nicht nur bei der ETV, sondern auch in vielen anderen Dingen weit über das übliche Maß hinaus unterstützt und die Lesbarkeit dieser Arbeit durch kritisches Lesen denkbar verbessert. Auch dafür herzlichen Dank.

Danke an Zhanna Svatko, die während ihrer Diplomarbeit viel Geduld beweisen musste, und an Christian Meyer, der leider nur kurz, aber dafür äußerst energisch am Projekt mitgearbeitet hat. An Achim Berger, der die NAA-Proben gemessen und ausgewertet hat, und Dorothea Alber und Gregor Bukalis vom HZB, die die Bestrahlung

übernommen haben. Matthias Weise für Weißlichtinterferometrie- und Kraftmikroskopmessungen und Franziska Emmerling für Röntgenbeugungsmessungen, die stets so viele neue Fragen aufwarfen, wie sie beantworteten. Einen herzlichen Dank an Andreas Kühn für die Messungen an der TXRF und die geduldige Beantwortung meiner Fragen.

Heike Witthuhn danke ich für ihre Unterstützung bei der Routineanalytik von Industrieproben, Angela Meckelburg für Auskunftsfreude, Hilfestellungen und das Versprühen guter Laune und schlussendlich dem gesamten Fachbereich 1.1 der BAM, Aktiven wie Ehemaligen, Dagebliebenen wie in die 1.6 Abgewanderten.

Prof. Jörg Acker und seiner Arbeitsgruppe danke ich für die Zurverfügungstellung der vorcharakterisierten Si-Pulverproben für ETV und DC-arc.

Jorge Pisonero, Cristina Golzález-Gago und Jaime Ibañez haben mich während meines Forschungsaufenthaltes in Oviedo betreut, mit mir zusammengearbeitet, mich willkommen geheißen und mich herzlich aufgenommen. Dafür sei auch Ihnen mein Dank ausgesprochen. Dieser gilt auch dem DAAD und dem Projektbezogenen Personenaustausch, der diese Reise durch großzügige Finanzierung möglich gemacht hat.

Das Gesamtprojekt wurde über den Spitzencluster Solarvalley und das Bundesministerium für Bildung und Forschung finanziert. Für die großzügige Mittelzuwendungen unter den Förderkennziffern 03SF0336G und 03SF0398G sei auch ihnen gedankt. Dank auch den Instituts- und Industriepartnern für die gute Zusammenarbeit und die Überlassung von Probenmaterial zur Verfahrensentwicklung.

Der Arbeitsweg fühlt sich nicht wie ein solcher an, wenn man zu Freunden fährt. Danke Sherry.

Freizeit fühlt sich nicht wie solche an, wenn man sie nicht mit lieben Menschen bringt. Danke Marie.

Und zu guter Letzt einen ganz besonderen Dank denjenigen, die mich auf unglaubliche Art in allen Belangen unterstützten. Meinen Eltern Alice und Andreas.

Kapitel 6: Abkürzungsverzeichnis

\leftrightarrow	Linienabstand
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
at	Atome
BG	Bestimmungsgrenze
CCD	Charge-coupled Device
CID	Charge Injection Device
cps	Counts per second
CSP	Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik
cz	Czochralski
DC	Gleichstrom (engl. direct current)
ESA	Elektrostatischer Analysator
ETV	Elektrothermische Verdampfung
f	Pulsfrequenz
GD	Glimmentladung (engl. glow discharge)
HZB	Helmholtz-Zentrum Berlin
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma (engl. inductively coupled plasma)
IE	Ionisierungsenergie
INAA	Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse
IS	Interner Standard
LA	Laser Ablation
Milli-Q	Deionisiertes Wasser aus der Milli-Q-Reinstwasseranlage
MS	Massenspektrometer /-metrie
NAA	s. INAA
Ø	Durchmesser des Ablationskraters in der Laserablation
OES	Optische Emissionsspektrometrie
OF	Oberfläche
p. A.	<i>pro analysi</i> , zur Analyse
PFA	Perfluoralkoxyalkan
PN	Pneumatisch/mit pneumatischer Zerstäubung
PP	Polypropylen

RLZ	Raumladungszone
RSD	Relative Standardabweichung
RSF	Relativer Empfindlichkeitsfaktor (engl. relative sensitivity factor)
SBW	Säureblindwert
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
Std	Standard
TXRF	Totalreflexion-Röntgenfluoreszenz (engl. total reflection x-ray fluorescence)
<i>u</i>	Atomare Masseneinheit
<i>v</i>	Scan-/Abtastrate in der Laserablation
VPD	Vapor phase decomposition
<i>w</i>	Massenanteil

Kapitel 7: Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Energieniveaus und Bändermodell für Silicium.	26
Abbildung 2: Ausbildung der Raumladungszone an der Grenzfläche zwischen n- und p-dotierten Kristallen.	28
Abbildung 3: Anwendung des p-n-Übergangs in der Solarzelle.	29
Abbildung 4: Schema des Czochralski-Verfahrens.	35
Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines PN-ICP-MS-Gerätes.	46
Abbildung 6: Schema eines konzentrischen Zerstäubers.	47
Abbildung 7: Zerstäuberkammer und Fackel.	48
Abbildung 8: Schema eines Massenspektrometers mit inverser Nier-Johnson-Geometrie	51
Abbildung 9: Schema eines Quadrupol-Massenfilters.	56
Abbildung 10: Aufbau eines Echelle-Spektrometers	57
Abbildung 11: Prinzip der Röntgenfluoreszenz.	58
Abbildung 12: Messaufbau Totalreflexion-Röntgenfluoreszenz.	59
Abbildung 13: Prinzip der Glimmentladungsquelle nach Grimm.	61
Abbildung 14: Schema eines ETV-Ofens.	64
Abbildung 15: Schema einer DC-arc-Quelle.	65
Abbildung 16: Mikrowellenaufschluss mit Säuremischung außerhalb des Inlets.	71
Abbildung 17: Memoryeffekt von Cu und Zn nach einer Massenkalkulation mit einem Messingstandard nach 10 min Vorsputterzeit. Unterbrochene Linien: Mittelwert derselben Probe vor der Massenkalkulation.	105
Abbildung 18: Laserablationszelle "LDHCLAC Prototyp" der ETH Zürich.	114
Abbildung 19: Regionen der Linienscans bei Messung von Silicium-Proben.	116
Abbildung 20: Verdampfereinheit "Ultrapur" im Originalzustand.	122
Abbildung 21: Druckluft-Durchfluss an den einzelnen Positionen des Gasverteilers der Verdampfereinheit Ultrapur, in relativen Einheiten.	123
Abbildung 22: Skizze und Abbildung des Deckelaufbaus für die Probenvorbereitung.	124
Abbildung 23: Seitenansicht der Abdampfapparatur.	124

Abbildung 24: Schematische Draufsicht der Verdampfungsapparatur.....	125
Abbildung 25: Gasdurchflussrate an den einzelnen Positionen der Abdampfapparatur mit Filtern mit 13 mm Durchmesser (links, relative Einheiten) und 25 mm Durchmesser (rechts, in $10^{-1} \text{ L min}^{-1}$)	126
Abbildung 26: Abdampfapparatur in ihrer Gesamtheit.	126
Abbildung 27: Röntgendiffraktogramm der trockenen Si-Abdampfrückstände.....	129
Abbildung 28: Beispiel für die Korrektur der Signalintensität durch den internen Standard bei einer Gerätefehlfunktion.	136
Abbildung 29: Bor-Auswaschversuch zwischen PFA- und Apex-System.	140
Abbildung 30: Detail des Bor-Auswaschversuchs zwischen PFA- und Apex-System.	141
Abbildung 31: Auswaschverhalten beim Spülen mit verdünnter HNO_3 oder reinem Wasser.	141
Abbildung 32: Signale der Si-Matrix beim Apex- und PFA-System, auf Y normiert.	143
Abbildung 33: Quotienten der Nettointensitäten Apex/PFA-System.....	145
Abbildung 34: Quotienten der Bestimmungsgrenzen Apex/PFA-System.....	146
Abbildung 35: Ergebnisse des Laborvergleichs der synthetischen Aufschlusslösungen zwischen Fraunhofer CSP und BAM.....	160
Abbildung 36: Ergebnisse des Laborvergleichs einer Si-Probe (Material A) aus der Industrie zwischen Fraunhofer CSP, BAM (beide ICP-MS) und HZB (NAA).....	161
Abbildung 37: Ergebnisse des Laborvergleichs einer Si-Probe (Material B) aus der Industrie zwischen Fraunhofer CSP, BAM (beide ICP-MS) und HZB (NAA).....	162
Abbildung 38: Orientierende Messung von ICP-MS-Messlösungen mit der TXRF.	168
Abbildung 39: TXRF-Analyse des NIST SRM 57b.....	170
Abbildung 40: In der GD-MS zu messende Isotope in mittlerer und hoher Auflösung und potentielle Ankermassen. Die Ankermassen sind blau dargestellt.	176
Abbildung 41: Mass Offset-Korrektur durch die Verwendung von Ankermassen. .	177
Abbildung 42: Brennflecke auf Wafern von ca. 200 μm Stärke nach 10 min Messung mit verschiedenen Stromstärken.....	179

Abbildung 43: Kraftmikroskopmessungen von Brennflecken auf 5 mm starken Proben (oben) und Wafern von ca. 200 µm Stärke nach 10 min Messung.....	180
Abbildung 44: Signal von ^{28}Si mit sekundären Geräteeinstellungen wie für die Metallanalytik.....	181
Abbildung 45: Signal von ^{28}Si mit unterschiedlichen Einstellungen der Peltier-Kühlung sowie die sich daraus ergebende Temperatur der Quelle.....	183
Abbildung 46: Typische Verläufe der IBR während der ersten 45 min einer Messung.....	184
Abbildung 47: Signalintensität von ^{28}Si für dotiertes Roh-Si (schwarz) und hochreines Czochralski-Si (blau) im Anschluss an 10 min Vorsputterzeit.....	185
Abbildung 48: Entwicklung der relativen Standardabweichungen von B, P, Cu, Ge und Zn von der ersten bis zur n -ten Messung im Roh-Si nach 10 min Vorsputterzeit.	186
Abbildung 49: GD-MS-Messungen an verschiedenen Punkten der Schwarte eines multikristallinen Si-Ingots.	198
Abbildung 50: Fe-Kalibrationskurven der Standard-Si-Pulver bei verschiedenen Wellenlängen.	201
Abbildung 51: Orientierende Messungen mit verschiedenen Einstellungen an der LA.....	209
Abbildung 52: Weißlichtinterferometriemessung eines flachen LA-Kraters.	209
Abbildung 53: Weißlichtinterferometriemessung eines LA-Kraters.....	210
Abbildung 54: Weißlichtinterferometriemessung eines tiefen LA-Kraters.....	210
Abbildung 55: Beispiel für Signalspitzen bei Silicium außerhalb der Tropfenregion.	212
Abbildung 56: ^{56}Fe -Signal als Beispiel für den Rückstand eines verdünnten, flusssäurehaltigen Standards.	214
Abbildung 57: Vergleich von Cu- (als Beispiel) und Si-Signal bei der Ablation des Rückstands eines hochkonzentrierten Standards.....	216
Abbildung 58: Vergleich der Signalintensitäten von ^{31}P und ^{52}Cr	217
Abbildung 59: Kontrast-Imaging von ^{31}P an einem Tropfenrückstand.	217
Abbildung 60: Beispiel für Extreme Ausreißer.	218

Abbildung 61: ^{11}B -Signal einer Tropfenkalibration ohne und mit Ausreißerkorrektur am Photon Machines-System.	219
Abbildung 62: Ablatierte Tropfen gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Größe der Rückstände.	221
Abbildung 63: LA-Kalibration mit einer Standardverdünnungsreihe.....	224
Abbildung 64: LA-Kalibration für ^{11}B mit Feststoffstandards.	225
Abbildung 65: Probenpräparation bei 1 g Probe (Bulkanalyse).....	248
Abbildung 66: Beispiele für Si-Abdampfrückstände.	252

Kapitel 8: Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verteilungskoeffizienten k^o von Verunreinigungen in Si.	33
Tabelle 2: Messeinstellungen an der GD-MS.....	103
Tabelle 3: Übliche Aufzeichnungsmethode bei der GD-MS.....	103
Tabelle 4: In dieser Arbeit verwendete SiC-Standards und deren Analytgehalte in $\mu\text{g g}^{-1}$	109
Tabelle 5: In dieser Arbeit verwendete Si-Standards und deren Analytgehalte in $\mu\text{g g}^{-1}$	110
Tabelle 6: Messeinstellungen an der LA-ICP-MS.....	115
Tabelle 7: Änderungen des Gehalts zwischen Lösungen unterschiedlicher Abdampfdauer als Quotient.	132
Tabelle 8: Vergleich der Signale der IS-Kandidaten.....	135
Tabelle 9: Gehalte und Standardabweichung in ng L^{-1} von Blindwertlösungen nach 72 h Lagerung in unterschiedlich vorbehandelten Röhrchen.	138
Tabelle 10: Signalintensitäten, -stabilitäten und Oxidraten bei verschiedenen Einstellungen am Apex.....	142
Tabelle 11: Ergebnisse des Versuchs verschiedener Mannitol:Bor-Verhältnisse mit 72 h Standzeit in 6 mL 2:1 HF:HNO ₃ und Abdampfung bei 150 °C.....	148
Tabelle 12: Ergebnisse des Versuchs verschiedener Säurekonzentrationen bei Mannitol:Bor-Verhältnis 2:1 in HF und HNO ₃ ohne Si-Matrix.....	149
Tabelle 13: Ergebnisse des Versuchs verschiedener Heizdauer bei Mannitol:Bor-Verhältnis 2:1 in 4 mL HF, 3 mL HNO ₃ mit sofortiger Abdampfung bei 100 °C. $n = 2$	150
Tabelle 14: Ergebnisse des Versuchs der Zugabe von Si-Standardlösung in verschiedenen molaren Verhältnissen mit oder ohne Mannitol in 4 mL HF, 2 mL HNO ₃ mit sofortiger Abdampfung bei 150 °C.....	151
Tabelle 15: Ergebnisse des Versuchs der Zugabe von Borsäure zu aufgelöstem Si.....	152
Tabelle 16: Ergebnisse des Versuchs der Zugabe von Arsen zu reinen Säuren (ohne Si-Matrix).	152

Tabelle 17: Ergebnisse des Versuchs der Zugabe von Germanium zu reinen Säuren (ohne Si-Matrix).....	153
Tabelle 18: Ergebnisse des Versuchs der Zugabe von Arsen und Germanium zu aufgelöstem Silicium.	153
Tabelle 19: Ergebnisse des Versuchs der Zugabe von Bor und Mannitol zu dotiertem Silicium vor dem Auflösen.	154
Tabelle 20: Ergebnisse des Versuchs verschiedener molarer Ammonium: Bor-Verhältnisse mit 72 h Standzeit in 6 mL 2:1 HF:HNO ₃ und Abdampfung bei 150 °C.	155
Tabelle 21: Wiederfindung der Elementgehalte mittels PN-ICP-MS; $n = 3$	157
Tabelle 22: Bestimmungsgrenzen (BG) in der PN-ICP-MS.	158
Tabelle 23: Geräte und ihre Unsicherheiten bei der Herstellung von Standardlösungen zur Zugabe von 0.5 ng mL ⁻¹ in der Messlösung.	164
Tabelle 24: Geräte und ihre Unsicherheiten bei der Herstellung von messbereiten Probenlösungen.....	164
Tabelle 25: TXRF-Ergebnisse der synthetischen Standards mit und ohne Si.....	169
Tabelle 26: TXRF-Wiederfindung bei Verwendung von Selen als internem Standard.	172
Tabelle 27: Interferenzen und benötigte Auflösungen für Analyte in der GD-MS.	175
Tabelle 28: Spannung nach Start des GD-Plasmas und nach 15 min Messzeit für unterschiedliche Einstellungen der Peltier-Kühlung.....	182
Tabelle 29: Vergleich der Gehalte in den Laborvergleichsmaterialien A und B nach ICP-MS und GD-MS unter Verwendung von umgerechneten Stahl-RSF.....	188
Tabelle 30: RSF für Si nach dem Standard-RSF-Konzept und Set 1 und 2 von Di Sabatino et al. [295].....	189
Tabelle 31: RSF weiterer Elemente, wie sie sich für Si nach dem Standard-RSF-Konzept ergeben.	189
Tabelle 32: Ermittelte RSF für Bor und Phosphor.	190
Tabelle 33: Berechnete RSF für Arsen und Gallium.	191
Tabelle 34: Berechnete RSF für Germanium und Eisen.....	192
Tabelle 35: Vergleich der RSF: Standard-RSF, Di Sabatino und diese Arbeit.	193

Tabelle 36: Mittelwerte (MW) und Abschätzung der Bestimmungsgrenzen (BG) der GD-MS (ng g^{-1}), bestimmt aus der Messung von verschiedenen Blindwertmaterialien und Verfahren.....	194
Tabelle 37: Beobachtete Wellenlängen in der DC-arc-OES.	200
Tabelle 38: Zertifizierte und bestimmte Gehalte in NIST SRM 57b je nach Kalibrationsmethode ($\mu\text{g g}^{-1}$).	202
Tabelle 39: DC-arc-OES-Bestimmungsgrenzen verschiedener Wellenlängen bei Kalibration mit Si-Pulvern.	202
Tabelle 40: Ergebnisse der ETV-ICP-OES für die synthetischen Probenauflösungslösungen.....	206
Tabelle 41: Verhältnisse der integrierten Gesamtintensitäten von großem zu kleinem Tropfen.	221
Tabelle 42: Auswirkung unterschiedlicher Einstellungen an der LA-ICP-MS auf die Reproduzierbarkeit der Messung von gleichen Tropfenrückständen.	223
Tabelle 43: Bestimmtheitsmaß bei der Kalibration mit Tropfen von 50, 250 und $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ (Volumen $10 \mu\text{L}$) am Photon Machines-System.....	225
Tabelle 44: Bestimmungsgrenzen der Laserablation an festem Si in $\mu\text{g g}^{-1}$	227
Tabelle 45: Vergleich der Bestimmungsgrenzen / ng g^{-1} der in dieser Arbeit behandelten Methoden.	231
Tabelle 46: Abschätzung des Zeitaufwands in Tagen bei Messung von 54 Proben mit den verschiedenen Messmethoden.....	234
Tabelle 47: Übliche Zugaben bei der Standardaddition.	247
Tabelle 48: Übliche Messeinstellungen an der PN-ICP-MS.....	249
Tabelle 49: Alle mit PN-ICP-MS gemessenen Isotope mit relevanten Störungen und benötigter Auflösung.	250
Tabelle 50: Detaillierte Ergebnisse der Si-Verdampfungsversuche aus Teil D - 1.3. Erstes Experiment.	253
Tabelle 51: Detaillierte Ergebnisse der Si-Verdampfungsversuche aus Teil D - 1.3. Zweites Experiment.	254
Tabelle 52: Detaillierte Ergebnisse der Si-Verdampfungsversuche aus Teil D - 1.3. Drittes Experiment.	255

Tabelle 53: Mittelwerte der Ergebnisse des Laborvergleichs mit synthetischen Lösungen aus Teil D - 3.4.....	256
Tabelle 54: Ergebnisse des Laborvergleichs mit Si-Testmaterial A in ng g^{-1}	257
Tabelle 55: Ergebnisse des Laborvergleichs mit Si-Testmaterial B in ng g^{-1}	258
Tabelle 56: Annahmen und Werte zur Modellrechnung der Schichtdicke des Tropfenrückstands in der Laserablation.....	259

Kapitel 9: Literaturverzeichnis

1. Grubler A, Nakicenovic N, Victor DG. Dynamics of energy technologies and global change. *Energy Policy*. 1999;27(5):247-80.
2. Kettlewell HD. Phenomenon of Industrial Melanism in Lepidoptera. *Annual Review of Entomology*. 1961;6:245-62.
3. Maslow AH. A theory of human motivation. *Psychological Review*. 1943;50:370-96.
4. Davis DL, Bell ML, Fletcher T. A look back at the London smog of 1952 and the half century since. *Environmental Health Perspectives*. 2002;110(12):A734-A5.
5. Meadows DH, Meadows DL, Randers J, Behrens III WW. *The Limits to Growth*. New York: Universe Books; 1972.
6. Morton O. Solar energy: A new day dawning? Silicon Valley sunrise. *Nature*. 2006;443(7107):19-22.
7. Archer MD, Hill R, editors. *Clean Electricity from Photovoltaics*: World Scientific Pub Co; 2001.
8. Baerwald EF, D'Amours GH, Klug BJ, Barclay RMR. Barotrauma is a significant cause of bat fatalities at wind turbines. *Current Biology*. 2008;18(16):R695-R6.
9. Roberts S, Guariento N. *Gebäudeintegrierte Photovoltaik: Ein Handbuch*. 1 ed: Birkhäuser Verlag; 2009.
10. Weller B, Hemmerle C, Jakubetz S, Unnewehr S. *Photovoltaik: Der Leitfaden zur Planung gebäudeintegrierter Photovoltaik*. 1 ed: Ins. F. Int. Architektur; 2009.
11. Q-Cells stellt Insolvenzantrag. *Handelsblatt*. 03. 04. 2012.
12. Sovello stellt Insolvenzantrag. *Handelsblatt*. 14. 05. 2012.
13. Solar-Pleitetwelle vernichtet Milliarden. *Handelsblatt*. 11. 07. 2012.
14. Solon muss Insolvenz anmelden. *Handelsblatt*. 13. 12. 2012.
15. Brüssel verhängt Strafzölle gegen China. *Handelsblatt*. 04. 06. 2013.
16. Bundesministerium für Bildung und Forschung. *Deutschlands Spitzencluster*. Berlin: BMBF, 2012.
17. El Chaar L, Lamont LA, El Zein N. Review of photovoltaic technologies. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2011;15(5):2165-75.
18. Hopkins RH, Davis JR, Rohatgi A, Hanes MH, Rai-Choudhury P, Mollenkopf HC. Silicon materials task of the Low Cost Solar Array Project: Effect of impurities and processing on silicon solar cells NASA JPL, 1982 NASA-CR-169051, DOE/JPL-954331-82/13, JPL-9950-655, NAS 1.26:169051
19. Green MA. Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*. 2007;18:S15-S9.
20. Ameri T, Dennler G, Lungenschmied C, Brabec CJ. Organic tandem solar cells: A review. *Energy & Environmental Science*. 2009;2(4):347-63.

21. Hoppe H, Sariciftci NS. Organic solar cells: An overview. *Journal of Materials Research*. 2004;19(7):1924-45.
22. Wedler G. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH; 1997.
23. Pavesi L, Lockwood DJ, editors. *Silicon Photonics*. Berlin: Springer Berlin; 2004.
24. Riedel E. *Anorganische Chemie*. 6 ed: de Gruyter; 2007.
25. Mertens K. *Photovoltaik: Lehrbuch zu Grundlagen, Technologie und Praxis*. 2 ed: Carl Hanser Verlag; 2013.
26. Reed GT. *Silicon Photonics: The State of the Art*: Wiley; 2008.
27. Gerlach W, Schlange H, Maeder H. Radiative Recombination Rate in Silicon. *Physica Status Solidi (a) - Applied Research*. 1972;13(1):277-83.
28. Michaeli W, Pilkuhn MH. Radiative Recombination in Silicon P-N Junctions. *Physica Status Solidi*. 1969;36(1):311-9.
29. Degreen. Solarzelle Funktionsprinzip2. [de.wikipedia](http://de.wikipedia.org); 2006.
30. Kerr MJ, Cuevas A. General parameterization of Auger recombination in crystalline silicon. *Journal of Applied Physics*. 2002;91(4):2473-80.
31. Nilsson NG. Band-to-Band Auger Recombination in Silicon and Germanium. *Physica Scripta*. 1973;8(4):165-76.
32. Hall RN. Electron-Hole Recombination in Germanium. *Physical Review*. 1952;87(2):387.
33. Shockley W, Read WT. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Physical Review*. 1952;87(5):835-42.
34. Braga AFB, Moreira SP, Zampieri PR, Bacchin JMG, Mei PR. New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2008;92(4):418-24.
35. Pizzini S, Acciarri M, Binetti S. From electronic grade to solar grade silicon: chances and challenges in photovoltaics. *Physica Status Solidi (a) - Applications and Materials Science*. 2005;202(15):2928-42.
36. Bathey BR, Cretella MC. Solar-Grade Silicon. *Journal of Materials Science*. 1982;17(11):3077-96.
37. Yuge N, Abe M, Hanazawa K, Baba H, Nakamura N, Kato Y, et al. Purification of metallurgical-grade silicon up to solar grade. *Progress in Photovoltaics*. 2001;9(3):203-9.
38. Bentzen A, Holt A, Kopecek R, Stokkan G, Christensen JS, Svensson BG. Gettering of transition metal impurities during phosphorus emitter diffusion in multicrystalline silicon solar cell processing. *Journal of Applied Physics*. 2006;99(9). (093509).
39. Kvande R, Geerligs LJ, Coletti G, Arnberg L, Di Sabatino M, Ovreliid EJ, et al. Distribution of iron in multicrystalline silicon ingots. *Journal of Applied Physics*. 2008;104(6). (064905).

40. Yoon SY, Kim J, Choi K. Gettering of metal impurities by using phosphorus diffusion in UMG silicon wafers. *Journal of the Korean Physical Society*. 2012;60(12):2079-82.
41. Fischler S. Correlation between Maximum Solid Solubility and Distribution Coefficient for Impurities in Ge and Si. *Journal of Applied Physics*. 1962;33(4):1615.
42. Ravishankar PS, Hunt LP, Francis RW. Effective Segregation Coefficient of Boron in Silicon Ingots Grown by the Czochralski and Bridgman Techniques. *Journal of the Electrochemical Society*. 1984;131(4):872-4.
43. Huff HR, Digges TG, Cecil OB. Distribution Coefficient of Boron and Phosphorus in Silicon. *Journal of Applied Physics*. 1971;42(3):1235-6.
44. Buonassisi T, Istratov AA, Pickett MD, Heuer M, Kalejs JP, Hahn G, et al. Distributions of metal impurities in multicrystalline silicon materials. *Progress in Photovoltaics*. 2006;14(6):513-31.
45. Trumbore FA. Solid Solubilities of Impurity Elements in Germanium and Silicon. *Bell System Technical Journal*. 1960;39(1):205-33.
46. Macdonald D, Cuevas A, Kinomura A, Nakano Y, Geerligs LJ. Transition-metal profiles in a multicrystalline silicon ingot. *Journal of Applied Physics*. 2005;97(3). (033523).
47. Czochralski J. Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle. *Zeitschrift für physikalische Chemie*. 1918;92:219-21.
48. Keck PH, Golay MJE. Crystallization of Silicon from a Floating Liquid Zone. *Physical Review*. 1953;89(6):1297.
49. Twisp. Czochralski process, silicon monocrystal fabrication. en.wikipedia; 2008.
50. Tölg G. Extreme Trace Analysis of the Elements - the State-of-the-Art Today and Tomorrow - Plenary Lecture. *Analyst*. 1987;112(4):365-76.
51. Tölg G. Recent Problems and Limitations in Analytical Characterization of High-Purity Material. *Talanta*. 1974;21(5):327-45.
52. Tölg G. Extreme Trace Analysis of Elements .1. Methods and Problems of Sample Treatment, Separation and Enrichment. *Talanta*. 1972;19(12):1489-521.
53. Tölg G. Trace Analysis of Elements Numerical Lotto or Exact Science. *Naturwissenschaften*. 1976;63(3):99-110.
54. Tölg G. Problems and Trends in Extreme Trace Analysis for the Elements. *Analytica Chimica Acta*. 1993;283(1):3-18.
55. Smith FE, Arsenault EA. Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry. *Talanta*. 1996;43(8):1207-68.
56. Jacob E, inventor; Method and apparatus for multielemental analysis by combustion with elemental fluorine United States 1992.

57. Russe K, Kipphardt H, Broekaert JAC. Determination of main and minor components of silicon based materials by a combustion with elemental fluorine. Separation of gaseous fluorination products by carrier gas distillation and gas mass spectrometry. *Analytical Chemistry*. 2000;72(16):3875-80.
58. Kipphardt H, Garten RPH, Jacob E, Broekaert JAC, Tölg G. Mass spectrometric analysis of ceramics after decomposition with elemental fluorine. *Mikrochimica Acta*. 1997;125(1-4):101-5.
59. Aramendia M, Resano M, Vanhaecke F. Electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry: A versatile tool for tackling challenging samples A critical review. *Analytica Chimica Acta*. 2009;648(1):23-44.
60. Bakirdere S, Aydin F, Bakirdere EG, Titretir S, Akdeniz I, Aydin I, et al. From mg/kg to pg/kg Levels: A Story of Trace Element Determination: A Review. *Applied Spectroscopy Reviews*. 46(1):38-66.
61. Thomas R. Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners. 2 ed: CRC Pr Inc; 2008.
62. Boumans PWJM. Inductively coupled plasma emission spectroscopy. 1. Methodology, instrumentation, and performance New York: Wiley; 1987.
63. Boumans PWJM. Inductively coupled plasma emission spectroscopy. 2. Applications and fundamentals. New York: Wiley; 1987.
64. Welz B, Sperling M. Atomabsorptionsspektrometrie. 4 ed: Wiley-VCH; 1997.
65. Hahn-Weinheimer P, Hirner A, Weber-Diefenbach K. Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden: Grundlagen und praktische Anwendung in den Geo-, Material- und Umweltwissenschaften. 2 ed: Springer; 2000.
66. Boumans PW. Theory of Spectrochemical Excitation. 1 ed: Springer; 1995.
67. Gray AL. Solid Sample Introduction by Laser Ablation for Inductively Coupled Plasma Source-Mass Spectrometry. *Analyst*. 1985;110(5):551-6.
68. Longerich HP, Jackson SE, Günther D. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1996;11(9):899-904.
69. Nolte S, Momma C, Jacobs H, Tunnermann A, Chichkov BN, Wellegehausen B, et al. Ablation of metals by ultrashort laser pulses. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*. 1997;14(10):2716-22.
70. Russo RE, Mao XL, Liu HC, Gonzalez J, Mao SS. Laser ablation in analytical chemistry - a review. *Talanta*. 2002;57(3):425-51.
71. Russo RE, Mao XL, Liu C, Gonzalez J. Laser assisted plasma spectrochemistry: laser ablation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2004;19(9):1084-9.

72. Mokgalaka NS, Gardea-Torresdey JL. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Principles and applications. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2006;41(2):131-50.
73. Fernandez B, Claverie F, Pecheyran C, Donard OFX. Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2007;26(10):951-66.
74. Pasquini C, Cortez J, Silva LMC, Gonzaga FB. Laser induced breakdown spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2007;18(3):463-512.
75. Schwedt G. *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*. 2 ed: Wiley-VCH; 2008.
76. Skoog DA, Leary JJ. *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*: Springer; 1996.
77. Bings NH, Bogaerts A, Broekaert JAC. Atomic spectroscopy. *Analytical Chemistry*. 2002;74(12):2691-711.
78. Bings NH, Bogaerts A, Broekaert JAC. Atomic spectroscopy. *Analytical Chemistry*. 2004;76(12):3313-36.
79. Bings NH, Bogaerts A, Broekaert JAC. Atomic spectroscopy. *Analytical Chemistry*. 2006;78(12):3917-45.
80. Bings NH, Bogaerts A, Broekaert JAC. Atomic spectroscopy. *Analytical Chemistry*. 2008;80(12):4317-47.
81. Bings NH, Bogaerts A, Broekaert JAC. Atomic Spectroscopy: A Review. *Analytical Chemistry*. 2010;82(12):4653-81.
82. Bings NH, Bogaerts A, Broekaert JAC. Atomic Spectroscopy. *Analytical Chemistry*. 2013;85(2):670-704.
83. Beauchemin D. Environmental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Mass Spectrom Rev*. 2010;29(4):560-92. Epub 2009/09/02.
84. Popp M, Hann S, Koellensperger G. Environmental application of elemental speciation analysis based on liquid or gas chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry—A review. *Analytica Chimica Acta*. 2010;668(2):114-29.
85. Jenner GA, Longerich HP, Jackson SE, Fryer BJ. ICP-MS - a Powerful Tool for High-Precision Trace-Element Analysis in Earth Sciences - Evidence from Analysis of Selected USGS Reference Samples. *Chemical Geology*. 1990;83(1-2):133-48.
86. Vanhoe H. A Review of the Capabilities of ICP-MS for Trace-Element Analysis in Body-Fluids and Tissues. *Journal of Trace Elements and Electrolytes in Health and Disease*. 1993;7(3):131-9.
87. Becker JS. Determination of trace elements in small amounts of environmental samples by ICP-MS: A review. *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*. 2002;47(4):98-108.

88. Moldovan M, Krupp EM, Holliday AE, Donard OFX. High resolution sector field ICP-MS and multicollector ICP-MS as tools for trace metal speciation in environmental studies: a review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2004;19(7):815-22.
89. Profrock D, Prange A. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) for Quantitative Analysis in Environmental and Life Sciences: A Review of Challenges, Solutions, and Trends. *Applied Spectroscopy*. 2012;66(8):843-68.
90. Lespes G, Potingautier M, Astruc A. ICP-MS, a Review - Applications to Speciation of Trace-Elements in Aquatic and Biological Environments. *Environmental Technology*. 1992;13(3):207-20.
91. Wise SA, Watters RL. Certificate of Analysis - Standard Reference Material® 57b Gaithersburg: National Institute of Standards & Technology 2006.
92. Matschat R, Hinrichs J, Kipphardt H. Application of glow discharge mass spectrometry to multielement ultra-trace determination in ultrahigh-purity copper and iron: a calibration approach achieving quantification and traceability. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2006;386(1):125-41.
93. Hoffmann V, Kasik M, Robinson PK, Venzago C. Glow discharge mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2005;381(1):173-88.
94. Martorano MA, Neto JBF, Oliveira TS, Tsubaki TO. Refining of metallurgical silicon by directional solidification. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*. 2011;176(3):217-26.
95. Matschat R, Heinrich HJ, Czerwensky M, Kuxenko S, Kipphardt H. Multielement trace determination in high purity advanced ceramics and high purity metals. *Bulletin of Materials Science*. 2005;28(4):361-6.
96. Moore GL. Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry: Elsevier; 1988.
97. Welz B, Becker-Ross H, Florek S, Heitmann U. High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry: Wiley-VCH; 2005.
98. Darwiche S, Benrabbah R, Benmansour M, Morvan D. Impurity detection in solid and molten silicon by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 2012;74-75:115-8.
99. Darwiche S, Benmansour M, Eliezer N, Morvan D. Laser-induced breakdown spectroscopy for photovoltaic silicon wafer analysis. *Progress in Photovoltaics*. 2012;20(4):463-71.
100. Darwiche S, Benmansour M, Eliezer N, Morvan D. Quantitative analysis of boron in wafers and MG silicon using laser induced breakdown spectroscopy. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2010;12(3):681-5.

101. Romero D, Romero JMF, Laserna JJ. Distribution of metal impurities in silicon wafers using imaging-mode multi-elemental laser-induced breakdown spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1999;14(2):199-204.
102. Romero D, Laserna JJ. Surface and tomographic distribution of carbon impurities in photonic-grade silicon using laser-induced breakdown spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1998;13(6):557-60.
103. Willmott P. *An Introduction to Synchrotron Radiation: Techniques and Applications*. 1 ed: John Wiley & Sons; 2011.
104. Buzanich G, Radtke M, Reinholz U, Riesemeier H, Thunemann AF, Streli C. Impurities in multicrystalline silicon wafers for solar cells detected by synchrotron micro-beam X-ray fluorescence analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2012;27(11):1875-81.
105. Kaiser H. Definition of Selectivity, Specificity and Sensitivity of Analytical Methods. *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*. 1972;260(3):252-60.
106. Joint Committee for Guides in Metrology. 200:2008: International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM). 2008;3.
107. Skogerbo RK, Grant CL. Comments on Definitions of Terms Sensitivity and Detection Limit. *Spectroscopy Letters*. 1970;3(8-9):215-20.
108. Kaiser H. Zum Problem der Nachweisgrenze. *Zeitschrift Fur Analytische Chemie Fresenius*. 1965;209(1):1-18.
109. Kaiser H. Zur Definition der Nachweisgrenze, der Garantiegrenze und der dabei benutzten Begriffe - Fragen und Ergebnisse der Diskussion. *Zeitschrift Fur Analytische Chemie Fresenius*. 1966;216(1):80-94.
110. Deutsches Institut für Normung. DIN 32645: Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung. Berlin: Beuth; 2008.
111. Waentig L, Roos PH, Jakubowski N. Labelling of antibodies and detection by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2009;24(7):924-33.
112. Waentig L, Jakubowski N, Roos PH. Multi-parametric analysis of cytochrome P450 expression in rat liver microsomes by LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2011;26(2):310-9.
113. Jakubowski N, Waentig L, Hayen H, Venkatachalam A, von Bohlen A, Roos PH, et al. Labelling of proteins with 2-(4-isothiocyanatobenzyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraacetic acid and lanthanides and detection by ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2008;23(11):1497-507.
114. Horn M. Applications of ICP-MS in semiconductor industry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1999;364(5):385-90.

115. Ortner HM, Xu HH, Dahmen J, Englert K, Opfermann H, Gortz W. Surface characterization of fluorinated polymers (PTFE, PVDF, PFA) for use in ultratrace analysis. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1996;355(5-6):657-64.
116. Chen JS, Lin HM, Yang MH. Spectrophotometric Determination of Trace and Ultratrace Levels of Boron in Silicon and Chlorosilane Samples. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1991;340(6):357-62.
117. Pilger C, Leis F, Tschöpel P, Broekaert JAC, Tölg G. Analysis of Silicon-Carbide Powders with ICP-MS Subsequent to Sample Dissolution without and with Matrix Removal. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1995;351(1):110-6.
118. Ueng RL, Jiang SJ, Wan CC, Sahayam AC. Microwave-assisted volatilization of silicon fluorides for the determination of trace impurities in high purity silicon powder and quartz by ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*. 2005;536(1-2):295-9.
119. Kurfürst U. Solid Sample Analysis: Direct and Slurry Sampling using GF-AAS and ETV-ICP: Springer; 1998.
120. Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR. Principles of Instrumental Analysis. 6 ed: Brooks/Cole; 2006.
121. Kipphardt H, Matschat R, Schiel D, Rienitz O. Primary calibration materials for elemental analysis. *Nachrichten Aus Der Chemie*. 2003;51(7-8):827-9.
122. Gärtner S, Balski M, Koch M, Nehls I. Analysis and Migration of Phthalates in Infant Food Packed in Recycled Paperboard. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2009;57(22):10675-81.
123. Vogl J. Characterisation of reference materials by isotope dilution mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2007;22(5):475-92.
124. Heumann KG. Isotope-Dilution Mass-Spectrometry (IDMS) of the Elements. *Mass Spectrometry Reviews*. 1992;11(1):41-67.
125. Greenfield S, Berry CT, Jones IL. High-pressure plasmas as spectroscopic emission sources. *Analyst*. 1964;89(106):713-20.
126. Houk RS, Fassel VA, Flesch GD, Svec HJ, Gray AL, Taylor CE. Inductively coupled argon plasma as an ion-source for mass-spectrometric determination of trace-elements. *Analytical Chemistry*. 1980;52(14):2283-9.
127. Montaser A. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Wiley-VCH; 1998.
128. Hill SJ, editor. Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications. 2 ed: Wiley-Blackwell; 2007.
129. Taylor HE. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry: Practices and Techniques: Academic Press; 2000.
130. Jakubowski N, Prohaska T, Rottmann L, Vanhaecke F. Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2011;26(4):693-726.

131. Jakubowski N, Prohaska T, Vanhaecke F, Roos PH, Lindemann T. Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2011;26(4):727-57.
132. Thomson JJ. Rays of positive electricity. *Proceedings of the Royal Society, A*. 1913;89(607):1-20.
133. Sharp BL. Pneumatic nebulizers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry - a review. 1. Nebulizers. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1988;3(5):613-52.
134. Sharp BL. Pneumatic nebulizers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry - a review. 2. spray chambers. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1988;3(7):939-63.
135. Jakubowski N, Feldmann I, Stuewer D. Analytical Improvement of Pneumatic Nebulization in ICP-MS by Desolvation. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 1992;47(1):107-18.
136. Tsukahara R, Kubota M. Studies with Desolvation in Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 1990;45(6):581-9.
137. Montaser A, Golightly DW. Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry. 2 ed: John Wiley & Sons; 1992.
138. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS - Part III: The plasma source. *Spectroscopy*. 2001;16(6):26-30.
139. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS - Part IV: The interface region. *Spectroscopy*. 2001;16(7):26-34.
140. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS - Part V: The ion focusing system. *Spectroscopy*. 2001;16(9):38-44.
141. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS - Part VII: Mass separation devices - Double-focusing magnetic-sector technology. *Spectroscopy*. 2001;16(11):22-7.
142. Jakubowski N, Moens L, Vanhaecke F. Sector field mass spectrometers in ICP-MS. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 1998;53(13):1739-63.
143. Moens L, Jakubowski N. Double-focusing mass spectrometers in ICP-MS. *Analytical Chemistry*. 1998;70(7):251a-6a.
144. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS part X - Detectors. *Spectroscopy*. 2002;17(4):34-9.
145. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8.

146. Evans EH, Giglio JJ. Interferences in inductively coupled plasma mass-spectrometry - a review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1993;8(1):1-18.
147. Agatemor C, Beauchemin D. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. *Analytica Chimica Acta*. 706(1):66-83.
148. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS - Part IX - Mass analyzers: Collision/reaction cell technology. *Spectroscopy*. 2002;17(2):42-8.
149. Tanner SD, Baranov VI, Bandura DR. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 2002;57(9):1361-452.
150. D'Ilio S, Violante N, Majorani C, Petrucci F. Dynamic reaction cell ICP-MS for determination of total As, Cr, Se and V in complex matrices: Still a challenge? A review. *Analytica Chimica Acta*. 2011;698(1-2):6-13.
151. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS - Part VIII - Mass analyzers: Time-of-flight technology. *Spectroscopy*. 2002;17(1):36-41.
152. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS - Part VI: The mass analyzer. *Spectroscopy*. 2001;16(10):44-8.
153. Schrenk WG. Historical Development of Flame Excitation Sources for Analytical Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 1986;40(1):19-28.
154. Sansonetti JE, Martin WC. Handbook of basic atomic spectroscopic data. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2005;34(4):1559-2259.
155. Lagalante AF. Atomic Emission Spectroscopy: A Tutorial Review. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2004;34(3):191-207.
156. Beckhoff B, Kanngiesser B, Langhoff N, Wedell R, Wolff H, (eds). *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*: Springer; 2006.
157. von Laue M. The external shape of crystals and its influence on interference phenomena in crystalline lattices. *Annalen Der Physik*. 1936;26(1):55-68.
158. von Laue M. X-radiation interferences. *Physikalische Zeitschrift*. 1913;14:1075-9.
159. Bragg WL. The arrangement of atoms in crystals. *Philosophical Magazine*. 1920;40(236):169-89.
160. Bragg WL. The analysis of crystals by the X-ray spectrometer. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. 1914;89(613):468-89.
161. Barkla CG. Secondary Röntgen rays and atomic weight. *Nature*. 1906;73:365.
162. Barkla CG. Secondary Röntgen radiation. *Philosophical Magazine*. 1906;11(61-66):812-28.
163. Barkla CG. Polarisation in secondary Röntgen radiation. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. 1906;77(516):247-55.

164. Abbott JL. X-Ray Fluorescence Analysis. *Iron Age*. 1948;162(19):121-4.
165. Abbott JL. X-Ray Fluorescence Analysis. *Iron Age*. 1948;162(18):58-62.
166. Birks LS. Current Capabilities and Future Goals in X-Ray Spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry*. 1976;48(1):45-52.
167. Gilfrich J, Jenkins R, Snyder R, Zaitz M, Noyan IC, Huang T, et al. 100 Years of Progress in X-Ray Fluorescence Analysis. *Advances in X-Ray Analysis: Springer US*; 1998. p. 29-39.
168. Gilfrich JV. New Horizons in X-Ray-Fluorescence Analysis. *X-Ray Spectrometry*. 1990;19(2):45-51.
169. West M, Ellis AT, Potts PJ, Streli C, Vanhoof C, Wegrzynek D, et al. Atomic spectrometry update-X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2012;27(10):1603-44.
170. West M, Ellis AT, Potts PJ, Streli C, Vanhoof C, Wegrzynek D, et al. Atomic spectrometry update-X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2011;26(10):1919-63.
171. West M, Ellis AT, Potts PJ, Streli C, Vanhoof C, Wegrzynek D, et al. Atomic spectrometry update-X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2010;25(10):1503-45.
172. Potts PJ, Ellis AT, Kregsamer P, Marshall J, Streli C, West M, et al. Atomic Spectrometry Update. X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2001;16(10):1217-37.
173. Ellis AT, Potts PJ, Holmes M, Oliver GL, Streli C, Wobrauschek P. Atomic spectrometry update - X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1996;11(11):R409-R60.
174. Ellis AT, Potts PJ, Holmes M, Oliver GJ, Streli C, Wobrauschek P. Atomic spectrometry update - X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1997;12(11):R461-R90.
175. Ellis AT, Holmes M, Kregsamer P, Potts PJ, Streli C, West M, et al. Atomic spectrometry update - X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1998;13(11):209R-32R.
176. West M, Ellis AT, Potts PJ, Streli C, Vanhoof C, Wegrzynek D, et al. Atomic spectrometry update. X-Ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2009;24(10):1289-326.
177. West M, Ellis AT, Kregsamer P, Potts PJ, Streli C, Vanhoof C, et al. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2008;23(10):1409-37.

178. West M, Ellis AT, Kregsamer P, Potts PJ, Streli C, Vanhoof C, et al. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2007;22(10):1304-32.
179. Potts PJ, Ellis AT, Kregsamer P, Streli C, Vanhoof C, West M, et al. Atomic spectrometry update - X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2006;21(10):1076-107.
180. Potts PJ, Ellis AT, Kregsamer P, Streli C, Vanhoof C, West M, et al. Atomic spectrometry update. X-Ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2005;20(10):1124-54.
181. Potts PJ, Ellis AT, Kregsamer P, Marshall J, Streli C, West M, et al. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2004;19(10):1397-419.
182. Potts PJ, Ellis AT, Kregsamer P, Marshall J, Streli C, West M, et al. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2003;18(10):1297-316.
183. Potts PJ, Ellis AT, Kregsamer P, Marshall J, Streli C, West M, et al. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2002;17(10):1439-55.
184. Alov NV. Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis: Physical Foundations and Analytical Application (A Review). *Inorganic Materials*. 47(14):1487-99.
185. Coolidge WD. A powerful Röntgen ray tube with a pure electron discharge. *Physical Review*. 1913;2(6):409-30.
186. Tsuji K, Yamada T, Utaka T, Hirokawa K. The Effects of Surface-Roughness on the Angle-dependent Total-reflection X-ray-fluorescence of Ultrathin Films. *Journal of Applied Physics*. 1995;78(2):969-73.
187. Matusiewicz H. Thermal vaporization for inductively coupled plasma optical-emission spectrometry - a review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1986;1(3):171-84.
188. Kántor T. Electrothermal vaporization and laser ablation sample introduction for flame and plasma spectrometric analysis of solid and solution samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2001;56(9):1523-63.
189. Baumann H. Solid sampling with inductively coupled plasma-mass spectrometry — a survey. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1992;342(12):907-16.
190. Tanner M, Günther D. Short transient signals, a challenge for inductively coupled plasma mass spectrometry, a review. *Analytica Chimica Acta*. 2009;633(1):19-28.
191. Marcus KR, Broekaert JAC, editors. *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy*: John Wiley & Sons; 2002.

192. Nelis T, Payling R. Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide: Royal Society of Chemistry; 2004.
193. Ganeev AA, Gubal AR, Uskov KN, Potapov SV. Analytical glow discharge mass spectrometry. Russian Chemical Bulletin. 2012;61(4):752-67.
194. Winchester MR, Payling R. Radio-frequency glow discharge spectrometry: A critical review. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy. 2004;59(5):607-66.
195. Bengtson A. Quantitative Depth Profile Analysis by Glow-Discharge. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy. 1994;49(4):411-29.
196. Pisonero J, Fernandez B, Pereiro R, Bordel N, Sanz-Medel A. Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultra-thin solid films. Trac-Trends in Analytical Chemistry. 2006;25(1):11-8.
197. Angeli J, Bengtson A, Bogaerts A, Hoffmann V, Hodoroaba VD, Steers E. Glow discharge optical emission spectrometry: moving towards reliable thin film analysis - a short review. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2003;18(6):670-9.
198. Pisonero J, Lobo L, Bordel N, Tempez A, Bensaoula A, Badi N, et al. Quantitative depth profile analysis of boron implanted silicon by pulsed radiofrequency glow discharge time-of-flight mass spectrometry. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2010;94(8):1352-7.
199. Jakubowski N, Dorka R, Steers E, Tempez A. Trends in glow discharge spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2007;22(7):722-35.
200. Bogaerts A. Mathematical modeling of a direct current glow discharge in argon: University of Antwerp; 1996.
201. Penning FM. Über Ionisation durch metastabile Atome. Naturwissenschaften. 1927;15(40):818.
202. Lange B, Matschat R, Kipphardt H. Enhancement of intensities in glow discharge mass spectrometry by using mixtures of argon and helium as plasma gases. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2007;389(7-8):2287-96.
203. Grimm W. New Glow Discharge Lamp for Optical Emission Spectral Analysis. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy. 1968;B 23(7):443.
204. Broekaert JAC. Glow Discharge Atomic Spectroscopy. Appl Spectrosc. 1995;49(7):12A-9A.
205. Jakubowski N, Feldmann I, Stuewer D. Grimm-type glow discharge ion source for operation with a high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry instrument. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 1997;12(2):151-7.
206. Saito M. A contribution to the study of matrix effects in the analysis of solid samples by D. C. glow discharge mass spectrometry. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 1995;50(2):171-8.

207. Vieth W, Huneke JC. Relative sensitivity factors in glow discharge mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1991;46(2):137-53.
208. Gusarova T, Hofmann T, Kipphardt H, Venzago C, Matschat R, Panne U. Comparison of different calibration strategies for the analysis of zinc and other pure metals by using the GD-MS instruments VG 9000 and Element GD. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2010;25(3):314-21.
209. Gusarova T, Methven B, Kipphardt H, Sturgeon R, Matschat R, Panne U. Calibration of double focusing Glow Discharge Mass Spectrometry instruments with pin-shaped synthetic standards. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 2011;66(11-12):847-54.
210. Martin-Esteban A, Slowikowski B. Electrothermal vaporization - Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ETV-ICP-MS): A valuable tool for direct multielement determination in solid samples. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2003;33(1):43-55.
211. Belarra MA, Resano M, Vanhaecke F, Moens L. Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how? *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2002;21(12):828-39.
212. Carey JM, Caruso JA. Electrothermal Vaporization for Sample Introduction in Plasma Source Spectrometry. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 1992;23(5):397-439.
213. Pyrzynska K. Chemical modification of graphite surfaces for the determination of chromium by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 1995;50(13):1595-8.
214. Kántor T. Sample introduction with graphite furnace electrothermal vaporization into an inductively coupled plasma: effects of streaming conditions and gaseous phase additives. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 2000;55(5):431-48.
215. Hauptkorn S, Krivan V, Gercken B, Pavel J. Determination of trace impurities in high-purity quartz by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using the slurry sampling technique. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1997;12(4):421-8.
216. Nixon DE, Fassel VA, Kniseley RN. Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Analytical Spectroscopy - Tantalum Filament Vaporization of Microliter Samples. *Analytical Chemistry*. 1974;46(2):210-3.
217. Gray AL, Date AR. Inductively Coupled Plasma Source-Mass Spectrometry Using Continuum Flow Ion Extraction. *Analyst*. 1983;108(1290):1033-50.
218. Kántor T, Gucer S. Efficiency of sample introduction into inductively coupled plasma by graphite furnace electrothermal vaporization. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 1999;54(5):763-72.

219. Docekal B, Krivan V, Franek M. Separation of Analyte and Matrix for the Direct Analysis of High-Purity Molybdenum-Based Materials by Electrothermal Atomic Spectrometry Methods. 1. Radiotracer Investigation of Thermal Extraction of Impurities in a Graphite Cup. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 1994;49(6):577-82.
220. Hu B, Jiang ZC, Peng TY, Qin YC. The application of chemical modification in electrothermal vaporization-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Talanta*. 1999;49(2):357-65.
221. Detcheva A, Barth P, Hassler J. Calibration possibilities and modifier use in ETV ICP OES determination of trace and minor elements in plant materials. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2009;394(5):1485-95.
222. Matousek JP, Powell HKJ. Halogen Assisted Volatilization in Electrothermal Atomic-Absorption Spectroscopy - Reduction of Memory Effects from Refractory Carbides. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 1986;41(12):1347-55.
223. Heinrich HJ, Matschat R. Investigations on Freon-assisted atomization of refractory analytes (Cr, Mo, Ti, V) in multielement electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 2007;62(8):807-16.
224. Fan ZF, Hu B, Jiang ZC, Pan L. Comparative studies on chemical modification by diethyldithiocarbamate for ETV-ICP-OES and ETAAS determination of chromium and nickel. *Microchimica Acta*. 2006;153(3-4):211-7.
225. Wei WC, Chen CJ, Yang MH. Determination of Boron Using Mannitol-Assisted Electrothermal Vaporization for Sample Introduction in Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1995;10(11):955-61.
226. Botelho GMA, Curtius AJ, Campos RC. Determination of boron by electrothermal atomic-absorption spectrometry - testing different modifiers, atomization surfaces and potential interferents. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1994;9(11):1263-7.
227. Slaveykova VI, Lampugnani L, Tsalev DL, Sabbatini L. Morphological and spectroscopic investigation of the behavior of permanent iridium modifier deposited on pyrolytic graphite coated and zirconium treated platforms in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 1997;52(14):2115-26.
228. Mitsumata H, Mori T. Improvement in linearity of calibration curves using of palladium modifier in electrothermal vaporization/ICP-MS and determination of ultratrace metallic impurities on silicon wafers. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2006;114(1326):210-3.
229. Ortner HM, Bulska E, Rohr U, Schlemmer G, Weinbruch S, Welz B. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry - mechanisms of

- action (A tutorial review). *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 2002;57(12):1835-53.
230. Vanhaecke F, Resano M, Moens L. Electrothermal vaporisation ICP-mass spectrometry (ETV-ICP-MS) for the determination and speciation of trace elements in solid samples - A review of real-life applications from the author's lab. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2002;374(2):188-95.
231. Majidi V, Smith RG, Xu N, McMahon MW, Bossio R. Electrothermal vaporization, part 2: surface chemistry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 2000;55(12):1787-821.
232. Rohr U, Ortner HM, Weinbruch S. Topochemical speciation of intercalated palladium in graphite by valence band X-ray spectrometry in the electron microprobe. *Analytical Chemistry*. 2003;75(23):6576-85.
233. Gerdien H, Lotz A. Über eine Lichtquelle von sehr hoher Flächenhelligkeit. *Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern*. 1922(2):489-96.
234. Matschat R, Hassler J, Traub H, Dette A. Multielement trace determination in SiC powders: assessment of interlaboratory comparisons aimed at the validation and standardization of analytical procedures with direct solid sampling based on ETV ICPOES and DC arc OES. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2005;383(7-8):1060-74.
235. Chichkov BN, Momma C, Nolte S, von Alvensleben F, Tunnermann A. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*. 1996;63(2):109-15.
236. Fu ZY, Wu BX, Gao YB, Zhou Y, Yu CJ. Experimental study of infrared nanosecond laser ablation of silicon: The multi-pulse enhancement effect. *Applied Surface Science*. 2010;256(7):2092-6.
237. Eggins SM, Kinsley LPJ, Shelley JMG. Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS. *Applied Surface Science*. 1998;127:278-86.
238. Koch J, Günther D. Review of the State-of-the-Art of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Applied Spectroscopy*. 2011;65(5):155A-62A.
239. Phipps CR, editor. *Laser Ablation and its Applications*: Springer; 2009.
240. Black SE, editor. *Laser Ablation: Effects and Applications*: Nova Science Pub; 2011.
241. Pisonero J, Fernandez B, Günther D. Critical revision of GD-MS, LA-ICP-MS and SIMS as inorganic mass spectrometric techniques for direct solid analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2009;24(9):1145-60.

242. Woodhead JD, Hellstrom J, Hergt JM, Greig A, Maas R. Isotopic and elemental imaging of geological materials by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2007;31(4):331-43.
243. Heinrich CA, Pettke T, Halter WE, Aigner-Torres M, Audetat A, Günther D, et al. Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 2003;67(18):3473-97.
244. Konz I, Fernandez B, Fernandez ML, Pereiro R, Sanz-Medel A. Laser ablation ICP-MS for quantitative biomedical applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2012;403(8):2113-25.
245. Resano M, Garcia-Ruiz E, Vanhaecke F. Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Archaeometric Research. *Mass Spectrometry Reviews*. 2010;29(1):55-78.
246. Speakman RJ, Glascock MD, Tykot RH, Descantes C, Thatcher JJ, Skinner CE, et al. Selected Applications of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry to Archaeological Research. In: Glascock MD, Speakman RJ, Popelka-Filcoff RS, editors. *Archaeological Chemistry: Analytical Techniques and Archaeological Interpretation*. Washington: Amer Chemical Soc; 2007. p. 275-96.
247. Saitow K. Nanoparticle Generation by Laser Ablation in Liquid and Supercritical Fluid. Yang G, editor. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte Ltd; 2012.
248. Becker JS. Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in materials science. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2002;57(12):1805-20.
249. Kuhn H-R, Günther D. Laser ablation-ICP-MS: particle size dependent elemental composition studies on filter-collected and online measured aerosols from glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2004;19(9):1158-64.
250. Becker JS, Pickhardt C, Dietze HJ. Determination of trace elements in high-purity platinum by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using solution calibration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2001;16(6):603-6.
251. Boulyga SF, Pickhardt C, Becker JS. New approach of solution-based calibration in laser ablation inductively coupled plasma mass Spectrometry of trace elements in metals and reduction of Fractionation effects. *Atomic Spectroscopy*. 2004;25(2):53-63.
252. Leach JJ, Allen LA, Aeschliman DB, Houk RS. Calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using standard additions with dried solution aerosols. *Analytical Chemistry*. 1999;71(2):440-5.
253. Günther D, Cousin H, Magyar B, Leopold I. Calibration studies on dried aerosols for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1997;12(2):165-70.

254. Jackson B, Harper S, Smith L, Flinn J. Elemental mapping and quantitative analysis of Cu, Zn, and Fe in rat brain sections by laser ablation ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2006;384(4):951-7.
255. Traub H, Czerwensky M, Matschat R, Kipphardt H, Panne U. Different calibration strategies for the analysis of pure copper metal by nanosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2010;25(5):690-6.
256. Yunus SO, Kayode J, Mutiu K. *Analytical Methods Using Instrumental Neutron Activation Analysis: Determining the Radionuclides, Concentrations and Differential Factors of Biological Samples*: VDM Verlag Dr. Müller; 2010.
257. Keisch B. *The Atomic Fingerprint: Neutron Activation Analysis: Intl Law & Taxation Publ*; 2003.
258. Kim NB, Choi HW, Chun SK, Cho SY, Woo NJ, Park KS. Instrumental neutron activation analysis of silicon wafers using the silicon matrix as the comparator. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2001;248(1):125-8.
259. Barbalace K. Periodic Table of Elements - Sorted by Cross Section (Thermal Neutron Capture). *EnvironmentalChemistry.com*. 1995 - 2013. [cited 2013 08.04.]; Available from: <http://EnvironmentalChemistry.com/yogi/periodic/crosssection.html>.
260. Green DE, Heslop JAB, Whitley JE. The determination of silicon, zinc and magnesium in gallium arsenide by neutron-activation analysis. *Analyst*. 1963;88(1048):522-8.
261. Schwalm D, Povh B. Alpha particles following Beta-decay of ^{12}B and ^{12}N . *Nuclear Physics*. 1966;89(2):401-11.
262. Corradi A, Domenici M, Guaglio A. Surface Contamination Detection Below the ppb Range on Silicon-Wafers. *Journal of Crystal Growth*. 1988;89(1):39-42.
263. Kim R, Sung YI, Lee JS, Lim HB. Chemiluminescence system for direct determination and mapping of ultra-trace metal impurities on a silicon wafer. *Analyst*. 2010;135(11):2901-6.
264. Hunt LP, Francis RW, Dismukes JP. Boron and Phosphorus Determination in Low Resistivity Solar-Grade Silicon. *Journal of the Electrochemical Society*. 1984;131(8):1888-91.
265. Hollstein A. Zur Bestimmung von Bor in kleinen Proben reinstem Silicium. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*. 1964;201(3):227.
266. Parashar DC, Sarkar AK, Singh N. Spectrophotometric Determination of Traces of Boron in High-Purity Silicon. *Analytical Letters*. 1989;22(8):1961-7.
267. Rohr U, Meckel L, Glass S. Photometric determination of trace amounts of boron in glass and nitride based materials with curcumin - New approaches. *Glass Science and Technology*. 2004;77(3):111-7.

268. Kuwada K, Motomizu S, Toei K. Solvent Extraction-Spectrophotometric Determination of Boron with 2,4-Dinitro-1,8-Naphthalenediol and Brilliant Green. *Analytical Chemistry*. 1978;50(13):1788-92.
269. Buldini PL, Sandrini D. Determination of Traces of Phosphorus in Semiconductor Silicon. *Analytica Chimica Acta*. 1978;98(2):401-4.
270. Gupta PK, Ramchandran R. Indirect Atomic-Absorption Spectrometric Determination of Phosphorus in High-Purity Electronic Grade Silicon Using Bismuth Phosphomolybdate Complex. *Microchemical Journal*. 1991;44(1):34-8.
271. Kolbesen BO. Simultaneous Determination of Total Content of Boron and Phosphorus in High-Resistivity Silicon by IR Spectroscopy at Low-Temperatures. *Applied Physics Letters*. 1975;27(6):353-5.
272. Newton DC, Sanders J, Tyrrell AC. The Determination of Boron in Silicon by Isotope Dilution. *Analyst*. 1960;85(1017):870-7.
273. Arslan Z, Tyson JF. Determination of trace elements in siliceous samples by ICP-MS after precipitation of silicon as sodium fluorosilicate. *Microchimica Acta*. 2008;160(1-2):219-25.
274. Takahashi J. Determination of Metal Impurities Present in Solar-Grade Bulk Silicon by ORS-ICP-MS. *American Laboratory*. 2009;41(7):28-30.
275. Chu CC, Chen PY, Yang MH, Alfassi ZB. Determination of Trace Impurities in Silicon and Chlorosilanes by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission-Spectrometry and Neutron-Activation Analysis. *Analyst*. 1990;115(1):29-34.
276. Han Y, Kingston HM, Richter RC, Pirola C. Dual-vessel integrated microwave sample decomposition and digest evaporation for trace element analysis of silicon material by ICPMS: Design and application. *Analytical Chemistry*. 2001;73(6):1106-11.
277. Wan CC, Jiang SJ, You MT, Sahayam AC. Microwave-assisted vapor phase dissolution of photoresist and silicon oxide based slurry samples for the determination of trace impurities by high resolution ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2005;20(11):1290-2.
278. Sahayam AC, Jiang SJ, Wan CC. Microwave assisted volatilization of silicon as fluoride for the trace impurity determination in silicon nitride by dynamic reaction cell inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 2007;605(2):130-3.
279. Shabani MB, Yoshimi T, Okuuchi S, Abe H. A quantitative method of metal impurities depth profiling for gettering evaluation in silicon wafers. *Solid State Phenomena*. 1997;57-8:81-90.
280. Shabani MB, Shiina Y, Kirscht FG, Shimanuki Y. Recent advanced applications of AAS and ICP-MS in the semiconductor industry. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*. 2003;102(1-3):238-46.

281. Krushevska A, Tan S, Passer M, Liu XR. Advances in trace element analysis of silicon wafer surfaces by vapor phase decomposition (VPD) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2000;15(9):1211-6.
282. Ferrero EJ, Posey D. Improving the detection limits for vapor phase decomposition-inductively coupled plasma mass spectrometry (VPD-ICP-MS) analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2002;17(9):1194-201.
283. Deutsches Institut für Normung. DIN 51456:2012-10: Testing of materials for semiconductor technology - Surface analysis of silicon wafers by multielement determination in aqueous analysis solutions using mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS). Berlin: Beuth; 2012.
284. Kondo H, Ryuta J, Morita E, Yoshimi T, Shimanuki Y. Quantitative analysis of Surface Contaminations on Si Wafers by Total Reflection X-ray-fluorescence. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*. 1992;31(1A-B):L11-L3.
285. Neumann C, Eichinger P. Ultra-trace Analysis of Metallic Contaminations on Silicon-Wafer Surfaces by Vapor-Phase Decomposition Total Reflection X-ray-fluorescence (VPD/TXRF). *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 1991;46(10):1369-77.
286. Pahlke S, Meirer F, Wobrauschek P, Streli C, Westphal GP, Mantler C. Adaptation of a commercial total reflection X-ray fluorescence system for wafer surface analysis equipped with a new generation of silicon drift detector. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 2006;61(10-11):1110-4.
287. Pahlke S, Fabry L, Kotz L, Mantler C, Ehmann T. Determination of ultra trace contaminants on silicon wafer surfaces using total-reflection X-ray fluorescence TXRF 'state-of-the-art'. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 2001;56(11):2261-74.
288. Beckhoff B, Fliegauf R, Ulm G, Pepponi G, Streli C, Wobrauschek P, et al. Improvement of total reflection X-ray fluorescence analysis of low Z elements on silicon wafer surfaces at the PTB monochromator beamline for undulator radiation at the electron storage ring BESSY II. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 2001;56(11):2073-83.
289. Klockenkamper R, von Bohlen A. Depth profiling of a Co-implanted silicon wafer by total-reflection X-ray fluorescence analysis after repeated oxidation and HF-etching. *Analytical Communications*. 1999;36(2):27-9.
290. Reus U. Total Reflection X-Ray-Fluorescence Spectrometry - Matrix Removal Procedures for Trace Analysis of High-Purity Silicon, Quartz and Sulfuric-Acid. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*. 1989;44(5):533-41.

291. Franek M, Krivan V. Multielement Characterization of Silicon-Carbide Powders by Instrumental Neutron-Activation Analysis and ICP-Atomic Emission-Spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1992;342(1-2):118-24.
292. Hampel J, Boldt FM, Gerstenberg H, Hampel G, Kratz JV, Reber S, et al. Fast determination of impurities in metallurgical grade silicon for photovoltaics by instrumental neutron activation analysis. *Applied Radiation and Isotopes*. 2011;69(10):1365-8.
293. International SEaM. SEMI PV1-0211 - Test Method for Measuring Trace Elements in Silicon Feedstock for Silicon Solar Cells by High-Mass Resolution Glow Discharge Mass Spectrometry. 2011.
294. International SEaM. SEMI AUX019-0211 - Research report on interlaboratory study to establish precision statements for SEMI PV1, test method for measuring trace elements in silicon feedstock for silicon solar cells by high-mass resolution glow discharge mass spectrometry. SEMI, 2011.
295. Di Sabatino M, Dons AL, Hinrichs J, Arnberg L. Determination of relative sensitivity factors for trace element analysis of solar cell silicon by fast-flow glow discharge mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2011;66(2):144-8.
296. Peng TY, Jiang ZC, Hu B, Liao ZH. Direct determination of trace copper and chromium in silicon nitride by fluorinating electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with the slurry sampling technique. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1999;364(6):551-5.
297. Haßler J, Zaray G, Schwetz K, Florian K. Speciation of aluminium in silicon carbide by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2005;20(9):954-6.
298. Zaray G, Leis F, Kántor T, Hassler J, Tölg G. Analysis of Silicon-Carbide Powder by ETV-ICP-AES. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1993;346(12):1042-6.
299. Nickel H, Zadgorska Z. A Strategy for Calibrating Direct ETV ICP OES Analysis of Industrial Ceramics in Powder Form. 1. Thermodynamic Considerations of the Application of Synthetic Calibration Samples Simulating Real Samples. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1995;351(2-3):158-63.
300. Hsiao PK, Jiang SJ, Sahayam AC. Determination of trace elements in silicon powder using slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2011;26(3):586-92.
301. Takenaka M, Yamada Y, Hayashi M, Omori H, Ito S, Okada A. Determination of ultratrace metallic impurities in silicon wafers by acid vapor decomposition electrothermal vaporization ICP-MS. *Bunseki Kagaku*. 1997;46(9):743-7.

302. Torres R, Vervisch V, Halbwax M, Sarnet T, Delaporte P, Sentis M, et al. Femtosecond laser texturization for improvement of photovoltaic cells: Black Silicon. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2010;12(3):621-5.
303. Blecher JJ, Palmer TA, DebRoy T. Laser-silicon interaction for selective emitter formation in photovoltaics. I. Numerical model and validation. *Journal of Applied Physics*. 2012;112(11). (114906).
304. Blecher JJ, Palmer TA, Reutzel EW, DebRoy T. Laser-silicon interaction for selective emitter formation in photovoltaics. II. Model applications. *Journal of Applied Physics*. 2012;112(11). (114907).
305. Kim K-R, Kim T-H, Park H-A, Kim S-Y, Cho S-H, Yi J, et al. UV laser direct texturing for high efficiency multicrystalline silicon solar cell. *Applied Surface Science*. 2013;264(0):404-9.
306. Zolper JC, Narayanan S, Wenham SR, Green MA. 16.7-percent Efficient, Laser Textured, Buried Contact Polycrystalline Silicon Solar-cell. *Applied Physics Letters*. 1989;55(22):2363-5.
307. Amoroso S, Bruzzese R, Spinelli N, Velotta R, Vitiello M, Wang X, et al. Generation of silicon nanoparticles via femtosecond laser ablation in vacuum. *Applied Physics Letters*. 2004;84(22):4502-4.
308. Grigoriu C, Nicolae I, Ciupina V, Prodan G, Suematsu H, Yatsui K. Influence of the experimental parameters on silicon nanoparticles produced by laser ablation. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2004;6(3):825-30.
309. Wang R, Yang JJ, Liang CY, Wang HS, Han W, Yang Y. Femtosecond laser ablation of silicon wafers in air and water. *Acta Physica Sinica*. 2009;58(8):5429-35.
310. Rioux D, Laferriere M, Douplik A, Shah D, Lilge L, Kabashin AV, et al. Silicon nanoparticles produced by femtosecond laser ablation in water as novel contamination-free photosensitizers. *Journal of Biomedical Optics*. 2009;14(2).
311. Okabayashi S, Yokoyama TD, Kon Y, Yamamoto S, Yokoyama T, Hirata T. Evaluation of Laser Ablation in Liquid (LAL) technique as a new sampling technique for elemental and isotopic analysis using ICP-mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2011;26(7):1393-400.
312. Fell A, Kray D, Willeke GP. Transient 3D/2D simulation of laser-induced ablation of silicon. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*. 2008;92(4):987-91.
313. Hu ZC, Gao S, Liu YS, Hu SH, Chen HH, Yuan HL. Signal enhancement in laser ablation ICP-MS by addition of nitrogen in the central channel gas. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2008;23(8):1093-101.
314. Pisonero J, Krosiakova I, Günther D, Latkoczy C. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for direct analysis of the spatial distribution of trace

- elements in metallurgical-grade silicon. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2006;386(1):12-20.
315. Yang CK, Chi PH, Lin YC, Sun YC, Yang MH. Development of an on-line isotope dilution laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) method for determination of boron in silicon wafers. *Talanta*. 2010;80(3):1222-7.
316. Agyei EK, McMullen CC. A study of the isotopic abundance of boron from various sources. *Canadian Journal of Earth Sciences*. 1968;5(4):921-7.
317. Chapelle S, Verchere JF. Structures of the Borate Complexes of D-Allose, D-Talose, and D-Psicose in Aqueous-Solution - an B-11-NMR and C-13-NMR Study. *Carbohydrate Research*. 1989;191(1):63-70.
318. Dawber JG, Green SIE. An B-11 Nuclear-Magnetic-Resonance Study of the Reaction of the Tetrahydroxyborate Ion with Polyhydroxy Compounds. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*. 1986;82:3407-13.
319. Dawber JG, Green SIE, Dawber JC, Gabrail S. A Polarimetric and B-11 and C-13 Nuclear Magnetic-Resonance Study of the Reaction of the Tetrahydroxyborate Ion with Polyols and Carbohydrates. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*. 1988;84:41-56.
320. Hönig M, Spitz G. Über die maassanalytische Bestimmung der Borsäure. *Angewandte Chemie*. 1896;9(18):549-52.
321. Vasilyeva IE, Shabanova EV, Sokolnikova YV, Proydakova OA, Lozhkin VI. Selection of internal standard for determination of boron and phosphorus by ICP-MS in silicon photovoltaic materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1999;14(9):1519-21.
322. Ishikawa T, Nakamura E. Formation of Boron-Mannitol Complex in the Hydrofluoric-Acid Solution and a Possibility of the Use of Acids in the Separation of Boron from the Natural Rock Samples. *Proceedings of the Japan Academy Series B-Physical and Biological Sciences*. 1990;66(5):91-5.
323. Karunasagar D, Dash K, Chandrasekaran K, Arunachalam J. ICP-MS determination of trace amounts of boron in high-purity quartz. *Atomic Spectroscopy*. 2000;21(6):216-9.
324. Takeda K, Watanabe S, Naka H, Okuzaki J, Fujimoto T. Determination of ultra-trace impurities in semiconductor-grade water and chemicals by inductively coupled plasma mass spectrometry following a concentration step by boiling with mannitol. *Analytica Chimica Acta*. 1998;377(1):47-52.
325. Wilke T, Wildner H, Wünsch G. Ester generation for the determination of ultratrace amounts of boron in volatile high-purity process chemicals by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1997;12(9):1083-6.

326. Nickerson R. On Composition of Mannitol-Borate Complex. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1970;32(4):1400-2.
327. Feldman C. Evaporation of Boron from Acid Solutions and Residues. *Analytical Chemistry*. 1961;33(13):1916-20.
328. Ishikawa T, Nakamura E. Suppression of Boron Volatilization from a Hydrofluoric-Acid Solution Using a Boron-Mannitol Complex. *Analytical Chemistry*. 1990;62(23):2612-6.
329. Xiao YK, Vocke RD, Swihart GH, Xiao Y. Boron volatilization and its isotope fractionation during evaporation of boron solution. *Analytical Chemistry*. 1997;69(24):5203-7.
330. Makishima A, Nakamura E, Nakano T. Determination of boron in silicate samples by direct aspiration of sample HF solutions into ICPMS. *Analytical Chemistry*. 1997;69(18):3754-9.
331. Mills JC. An Acid Dissolution Procedure for the Determination of Boron in Coal Ash and Silicates by Inductively-Coupled Plasma Emission-Spectrometry with Conventional Glass Nebulizers. *Analytica Chimica Acta*. 1986;183:231-8.
332. Luke CL. Photometric Determination of Silicon in Ferrous, Ferromagnetic, Nickel, and Copper Alloys - a Molybdenum Blue Method. *Analytical Chemistry*. 1953;25(1):148-51.
333. Rajkovic D. Spectrophotometric Determination of Traces of Silicon as Molybdenum Blue in Uranium Dioxide. *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*. 1971;255(3):190-4.
334. BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung. Standardarbeitsanweisung Fe:Si-A11_F+S. 2006.
335. Rodushkin I, Engstrom E, Baxter DC. Sources of contamination and remedial strategies in the multi-elemental trace analysis laboratory. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2010;396(1):365-77.
336. Lam JW, McLaren JW. Use of aerosol processing and nitrogen-argon plasmas for reduction of oxide interference in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1990;5(6):419-24.
337. De Corte F, Simonitis A. Vademecum for k0 users. Geleen DSM Research; 1994.
338. Hinrichs J, Hamster M, Rottmann L. Application Note 30164: Analysis of Solar Cell Silicon using Glow Discharge Mass Spectrometry. Thermo Scientific; 2009.
339. Fricker MB, Kutscher D, Aeschlimann B, Frommer J, Dietiker R, Bettmer J, et al. High spatial resolution trace element analysis by LA-ICP-MS using a novel ablation cell for multiple or large samples. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2011;307(1-3):39-45.

340. Grubbs FE. Sample Criteria for Testing Outlying Observations. *Annals of Mathematical Statistics*. 1950;21(1):27-58.
341. Grubbs FE. Procedures for Detecting Outlying Observations in Samples. *Technometrics*. 1969;11(1):1-21.
342. Schwartz B, Robbins H. Chemical Etching of Silicon. 4. Etching Technology. *Journal of the Electrochemical Society*. 1976;123(12):1903-9.
343. Robbins H, Schwartz B. Chemical Etching of Silicon. 1. The System HF, HNO₃, and H₂O. *Journal of the Electrochemical Society*. 1959;106(6):505-8.
344. Jones LA, Taylor GM, Wei FX, Thomas DF. Chemical etching of silicon: Smooth, rough, and glowing surfaces. *Progress in Surface Science*. 1995;50(1-4):283-93.
345. Steinert M, Acker J, Krause M, Oswald S, Wetzig K. Reactive species generated during wet chemical etching of silicon in HF/HNO₃ mixtures. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006;110(23):11377-82.
346. Steinert M, Acker J, Wetzig K. New aspects on the reduction of nitric acid during wet chemical etching of silicon in concentrated HF/HNO₃ mixtures. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(36):14139-44.
347. Rosner M, Romer RL, Meixner A. Air handling in clean laboratory environments: the reason for anomalously high boron background levels. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2005;382(1):120-4.
348. Kipphardt H, Czerwensky M, Matschat R. ICP-MS analysis of high purity molybdenum used as SI-traceable standard of high metrological quality. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2005;20(1):28-34.
349. Göbbels D, Meyer G. Aufbau und Abbau von (NH₄)[BF₄] und H₃N-BF₃. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 2002;628(8):1799-805.
350. Krysenko GF, Epov DG, Medkov MA, Merkulov EB. Extraction of Boron and Silicon in Hydrodifluoride Processing of a Datolite Concentrate. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 45(5):713-6.
351. Sanchez P, Fernandez B, Menendez A, Pereiro R, Sanz-Medel A. Pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry for the direct characterisation of photovoltaic thin film silicon solar cells. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 25(3):370-7.
352. Gusarova T, Hodoroaba VD, Matschat R, Kipphardt H, Panne U. Exploitation of the hollow cathode effect for sensitivity enhancement of Grimm-type DC glow discharge optical emission spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2009;24(5):680-4.
353. Saka T, Inoue M, Okamoto N, Iikubo T. Matrix dependency of relative sensitivity factors in glow discharge mass spectrometry. *Tetsu to Hagane-Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*. 1998;84(3):177-81.

354. Itoh S, Oguro N, Kobayashi T. Relative sensitivity factor for various matrices using argon/glow discharge mass spectrometry. *Tetsu to Hagane-Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*. 2008;94(7):265-9.
355. Saka T, Yamaguchi M, Ito K. Concentration dependence of the relative sensitivity factors of aluminum in glow discharge mass spectroscopy. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*. 2001;19(4):533-40.
356. Coletti G, Bronsveld PCP, Hahn G, Warta W, Macdonald D, Ceccaroli B, et al. Impact of Metal Contamination in Silicon Solar Cells. *Advanced Functional Materials*. 2011;21(5):879-90.
357. Shabani MB, Yoshimi T, Abe H. Low-temperature out-diffusion of Cu from silicon wafers. *Journal of the Electrochemical Society*. 1996;143(6):2025-9.
358. Svatko Z. *Chemische Analyse von Solarsilicium [Diplomarbeit]*. Berlin: Humboldt-Universität zu Berlin; 2012.
359. Bertram R. Trace elements in semiconductors - A challenge for the analysis with ETV ICPOES. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*. 2006;37(8):661-7.
360. Yunker PJ, Still T, Lohr MA, Yodh AG. Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions. *Nature*. 2011;476(7360):308-11.
361. Hu H, Larson RG. Evaporation of a sessile droplet on a substrate. *Journal of Physical Chemistry B*. 2002;106(6):1334-44.
362. Denkov ND, Velev OD, Kralchevsky PA, Ivanov IB, Yoshimura H, Nagayama K. 2-Dimensional Crystallization. *Nature*. 1993;361(6407):26.
363. Deegan RD, Bakajin O, Dupont TF, Huber G, Nagel SR, Witten TA. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*. 1997;389(6653):827-9.
364. Semaltianos NG, Perrie W, Vishnyakov V, Murray R, Williams CJ, Edwardson SP, et al. Nanoparticle formation by the debris produced by femtosecond laser ablation of silicon in ambient air. *Materials Letters*. 2008;62(14):2165-70.

Kapitel 10: Publikationsliste

10.1 Veröffentlichungen

4: M. Balski, F. Emmerling, H. Kipphardt, U. Panne: „Determination of boron in silicon without use of additional complexing agents”. Analytical Methods 2014, **6**, 4003–4008.

3: M. Balski, H. Kipphardt, A. Berger, S. Meyer, U. Panne: „Determination of impurities in solar grade silicon by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (ICP-SFMS) subsequent to matrix evaporation”. Analytical Methods 2014, **6**, 77–85.

2: S. Meyer, S. Richter, M. Balski, C. Hagendorf: „Trace element analysis in crystalline silicon”. Buchbeitrag in: "Manufacturing The Solar Future: The 2013 Production Annual", Solar Media Ltd., 2013. ISBN 9780956533135.

1: S. Meyer, S. Richter, M. Balski, C. Hagendorf: „Trace element analysis in crystalline silicon”. Photovoltaics International 2011, 14th edition, 34–39.

10.2 Tagungsbeiträge

10.2.1 Vorträge

5: M. Balski, C. González-Gago, Z. Svatko, H. Kipphardt, N. Jakubowski, U. Panne: „Den Verunreinigungen im Silicium auf der Spur“, ICP-MS Anwendertreffen 2012, 10. – 12.09.2012, Tulln a.d. Donau, Österreich

4: N. Jakubowski, H. Kipphardt, U. Lindner, J. Lingott, S. Recknagel, H. Traub, M. Balski, C. Giesen, L. Wäntig, K. Sugiyama, U. Panne: „The Role of Modern Plasma-

based Spectroscopies in the Material and Life Sciences“, 2012 Asia-Pacific Winter Conference on Plasmaspectrochemistry, 26. – 29.08.2012, Jeju, Republik Korea

3: M. Balski, Z. Svatko, S. Richter, H. Kipphardt, N. Jakubowski, U. Panne: „Silicium-Analytik mit direkten Feststofftechniken, Möglichkeiten und Grenzen“, 4. Anwenderseminar direkte Feststofftechniken, 10. – 11.05 2012, Berlin

2: M. Balski, H. Kipphardt, S. Meyer, N. Jakubowski, U. Panne: „Plasmatechniken als vielseitige Analysenmethoden in der Solarindustrie“, Anwendertreffen Plasmaspektrometrie 2012, 27.02.2012, Berlin

1: N. Jakubowski, H. Kipphardt, U. Lindner, J. Lingott, S. Recknagel, H. Traub, M. Balski, C. Giesen, L. Wäntig, K. Sugiyama, U. Panne: „The Role of Modern Plasma-based Spectroscopies in the Material Sciences“, 2012 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, 09. – 14.01.2012, Tucson, AZ, USA

10.2.2 Poster

5: M. Balski, A. Kühn, S. Meyer, H. Kipphardt, N. Jakubowski, U. Panne: „Elementspurenanalytik in Solarsilicium“, Anakon 2011, 22. – 25.03.2011, Zürich, Schweiz

4: M. Balski, S. Meyer, H. Kipphardt, N. Jakubowski, U. Panne: „Determination of trace impurities in solar grade silicon“, CANAS 2011, 13. – 16.03.2011, Leipzig

3: M. Balski, S. Meyer, H. Kipphardt, N. Jakubowski, U. Panne: „Determination of trace impurities in solar grade silicon“, European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry 2011, 30.01 – 04.02.2011, Zaragoza, Spain

2: S. Meyer, M. Balski, „Trace element determination in solar silicon“, Workshop „Trace element analytics in photovoltaics“, 16.09.2010, Halle

1: M. Balski, H. Kipphardt, N. Jakubowski, U. Panne: „Entwicklung zuverlässiger Verfahren für die Bestimmung der Konzentrationen und der Verteilung von Verunreinigungen in Solarsilicium“, 9. Symposium Massenspektrometrische Verfahren der Elementspurenanalyse, 06. – 08.09.2010, Berlin

Kapitel 11: Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Ich versichere, dass diese Arbeit in dieser oder anderer Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt wurde. Der Inhalt der geltenden Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I der Humboldt Universität zu Berlin vom 06. Juli 2009 ist mir bekannt.

Berlin, den 27. April 2014

Matthias Balski